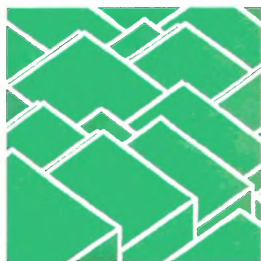


материалов и технологий

Ю. Д. ГАМБУРГ

Гальванические
покрытия.
Справочник
по применению



ТЕХНОСФЕРА

Ю. Д. Гамбург

Гальванические покрытия.

Справочник по применению

Москва:

Техносфера, 2006. - 216с. ISBN 5-94836-079-2

Справочник содержит данные по современной гальванотехнике и свойствам гальванопокрытий для разных областей применения. Детально разобраны преимущества и недостатки каждого вида покрытий, их функциональные характеристики, рецептура растворов, методы их приготовления, принципы выбора оптимальных процессов, режимы работы и особенности эксплуатации гальванических ванн.

Приведены исчерпывающие сведения об электрохимии анодных и катодных реакций. Даны подробные сведения о роли компонентов, примесей и добавок, методы контроля физических свойств и структуры гальванопокрытий.

Справочник предназначен для учащихся и технологов в отраслях машиностроения, приборостроения и электроники.

© 2006, Ю.Д. Гамбург

© 2006, ЗАО "РИЦ "Техносфера",
оригинал-макет, оформление

ISBN 5-94836-079-2

Серия современных цифровых приборов измерения толщины защитных покрытий на металлах (как ферромагнитных, так и неферромагнитных).

Толщиномер гальванических покрытий ТМ-3:

предназначен для локального измерения толщины гальванических (проводящих) покрытий таких как цинк, кадмий или хром на стали, а так же таких как серебро или медь на титане и подобных. Возможно использование прибора в качестве индикатора поверхностных трещин.

- диапазон измерения толщины: 0,5-100мкм.



Толщиномер лакокрасочных покрытий ТМ-4:

предназначен для локального измерения толщины лакокрасочных и других непроводящих покрытий на ферромагнитных (либо неферромагнитных) материалах.

- диапазон измерения толщины
(указывается при заказе): 10мкм - 2000мкм
0,2мм-20мм



Многофункциональный прибор МВП-2М:

предназначен для локального измерения толщины лакокрасочных и других непроводящих покрытий на ферромагнитных и неферромагнитных материалах, определения содержания ферритной фазы в сталях перлитного и аустенитного классов, измерения удельной электропроводности материалов.

- диапазон измерения толщины
(указывается при заказе): 10мкм - 2000мкм
0,2мм-20мм
- диапазон измерения ферритной фазы: 0,1-80%;
- диапазон измерения удельной электропроводности:
0,5-60 МСм/м;
- регулируемый коэффициент усиления.



ОСОБЕННОСТИ СЕРИИ:

- | | |
|---|---|
| ▶ 10 программируемых с клавиатуры или ПК шкал; | ▶ температурная компенсация показаний; |
| ▶ возможность аппроксимации и расчета шкал на ПК; | ▶ RS232/USB порт для связи с ПК; |
| ▶ память на 5000 результатов; | ▶ габариты 170х85х30мм; |
| ▶ усреднение результатов; | ▶ диапазон рабочих температур:
от - 10 до 55 град С; |
| ▶ функция автоотключение; | ▶ питание от 3-х элементов АА; |
| ▶ графический индикатор с подсветкой; | ▶ время работы не менее 50 часов; |
| | ▶ масса 350 г. |

Все приборы сертифицированы и зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений.

Тел/факс: (095) 500-21-15, 786-69-53, 786-69-54
(09651) 5-83-89, 5-50-56
<http://www.kropus.ru> e-mail: sales@kropus.ru

Содержание

Предисловие.....	14
ГЛАВА 1. Области применения электрохимических покрытий, назначение покрытий и их выбор	16
1.1. Общие сведения	16
1.2. Электрохимические процессы при нанесении гальванопокрытий.....	17
1.3. Выбор материалов и процессов	21
1.4. Выбор толщины покрытий	26
1.5. Выбор технологии осаждения (включая тип электролита)	27
ГЛАВА 2. Электрохимические основы процессов нанесения покрытий ..	29
2.1. Электрические условия проведения процессов электроосаждения	29
2.1.1. Плотность тока. Закон Фарадея	29
2.1.2. Выход по току	34
2.1.3. Электродный потенциал и перенапряжение.....	37
2.1.4. Напряжение на ванне. Электросопротивление раствора	43
2.1.5. Измерения удельной электропроводности растворов	45
2.2. Температурные и прочие условия электроосаждения.....	46
2.3. Составы растворов для электроосаждения металлов и сплавов.....	50
2.3.1. Основные компоненты	50
2.3.2. Вспомогательные вещества (добавки).....	52
2.4. Стадии электрохимических процессов	54
2.4.1. Общая характеристика стадийности	54
2.4.2. Стадия переноса вещества	55
2.4.3. Стадия химической реакции.....	57
2.4.4. Стадия переноса заряда.....	58
2.4.5. Адсорбционные явления.....	60
2.4.6. Стадия образования зародышей (нуклеация)	61
2.4.7. Стадия поверхностной диффузии	64
2.5. Теория электрохимического перенапряжения.....	65
2.6. Омическое падение напряжения вблизи катода	67
2.7. Поляризуемость (поляризационное сопротивление).....	69
2.8. Распределение тока по поверхности электрода	71
2.8.1. Макро- и микрораспределение, первичное и вторичное распределение тока.	71
2.8.2. Рассеивающая способность	73
2.8.3. Способы улучшения равномерности распределения металла на катоде	78
2.8.4. Микрораспределение тока и эволюция микропрофиля при электроосаждении. Блестящие гальванопокрытия ...	79

2.9. Анодные процессы	84
2.10. Нестационарные электрические режимы осаждения металлов	86
2.10.1. Виды нестационарных токов, средняя и допустимая плотности тока	86
2.10.2. Размер зерен осадков, распределение тока и металла при нестационарном электролизе	89
2.10.3. Получение композиционно-модулированных гальванопокрытий	89
2.11. Особенности электроосаждения сплавов	90
2.11.1. Парциальные поляризационные кривые	90
2.11.2. Условия сплавообразования при электроосаждении	91
2.12. Особенности электроосаждения из комплексных электролитов и в присутствии ПАВ	93
2.13. Композиционные гальванические покрытия	94
2.14. Различные способы нанесения покрытий	95
2.14.1. Осаждение на изделия, подвешенные в электролите	95
2.14.2. Осаждение в барабанах и колоколах	95
2.14.3. Локальное (селективное) осаждение	96
2.14.4. Селективное электронатирание	96
2.15. Нарушения процессов нанесения покрытий	97

ГЛАВА 3. Технология нанесения покрытий металлами и сплавами

3.1. Подготовка поверхности основы перед нанесением покрытия	100
3.1.1. Обезжиривание	100
3.1.2. Травление	101
3.1.3. Дополнительная подготовка поверхности	103
3.2. Медь и ее сплавы с цинком, оловом и никелем	104
3.2.1. Свойства и области применения медных покрытий	104
3.2.2. Составы растворов	105
3.2.3. Приготовление растворов	107
3.2.4. Механизм осаждения	107
3.2.5. Особенности	108
3.2.6. Аноды	108
3.2.7. Добавки	108
3.2.8. Снятие недоброкачественных покрытий	109
3.2.9. Сплавы медь—цинк (латунь)	109
3.2.10. Сплавы медь—олово (бронза)	111
3.2.11. Сплавы медь—никель	112
3.3. Серебро и его сплавы с сурьмой, медью и палладием	112
3.3.1. Свойства и области применения покрытий серебром	112
3.3.2. Составы растворов и условия осаждения	113
3.3.3. Приготовление растворов	114
3.3.4. Механизм выделения серебра	115
3.3.5. Особенности	115

3.3.6.	Аноды.....	115
3.3.7.	Снятие недоброкачественных покрытий.....	115
3.3.8.	Сплавы серебра с сурьмой, медью и палладием.....	116
3.4.	Золото и его сплавы с никелем, кобальтом, серебром, медью и сурьмой.....	116
3.4.1.	Свойства и области применения золотых покрытий.....	116
3.4.2.	Типы растворов, составы и условия осаждения.....	118
3.4.3.	Приготовление растворов.....	119
3.4.4.	Особенности.....	119
3.4.5.	Аноды.....	120
3.4.6.	Удаление нежелательных примесей.....	120
3.4.7.	Корректирование электролитов.....	121
3.4.8.	Снятие недоброкачественных покрытий.....	121
3.4.9.	Извлечение золота из отработанных растворов.....	121
3.4.10.	Осаждение сплавов золота.....	121
3.5.	Цинк.....	122
3.5.1.	Свойства и области применения цинковых покрытий.....	122
3.5.2.	Типы растворов, составы и условия осаждения.....	123
3.5.3.	Приготовление растворов.....	125
3.5.4.	Особенности.....	126
3.5.5.	Аноды.....	126
3.5.6.	Удаление некачественных покрытий.....	127
3.5.7.	Корректирование электролитов.....	127
3.5.8.	Добавки для электролитов цинкования.....	127
3.6.	Олово и его сплавы.....	128
3.6.1.	Свойства покрытий оловом и области их применения.....	128
3.6.2.	Особенности.....	129
3.6.3.	Составы растворов и условия осаждения.....	129
3.6.4.	Приготовление электролитов.....	130
3.6.5.	Корректирование растворов.....	132
3.6.6.	Аноды.....	132
3.6.7.	Добавки к растворам оловянирования.....	132
3.6.8.	Удаление некачественных покрытий.....	133
3.6.9.	Сплавы олово—свинец и олово—висмут.....	133
3.6.10.	Сплавы олово—никель.....	133
3.7.	Никель и некоторые сплавы на его основе.....	134
3.7.1.	Свойства и области применения покрытий никелем и его сплавами.....	134
3.7.2.	Особенности.....	136
3.7.3.	Составы электролитов.....	136
3.7.4.	Приготовление электролитов.....	138
3.7.5.	Аноды.....	139
3.7.6.	Удаление нежелательных примесей.....	140
3.7.7.	Корректирование электролитов.....	140
3.7.8.	Осаждение сплавов на основе никеля.....	140
3.7.9.	Удаление некачественных покрытий.....	141

3.8.	Хром.....	141
3.8.1.	Свойства хромовых покрытий и области их применения.....	141
3.8.2.	Состав электролитов хромирования.....	143
3.8.3.	Приготовление электролитов	145
3.8.4.	Особенности	145
3.8.5.	Аноды.....	147
3.8.6.	Корректирование	147
3.8.7.	Хромирование из растворов на основе солей трехвалентного хрома.....	148
3.9.	Железо.....	149
3.10.	Легкоплавкие металлы	150
3.10.1.	Свинец	150
3.10.2.	Кадмий.....	151
3.10.3.	Сурьма.....	152
3.10.4.	Висмут.....	152
3.10.5.	Индий	153
3.11.	Платиновые металлы	153
3.11.1.	Родий	153
3.11.2.	Палладий	155
3.11.3.	Платина.....	157
3.12.	Электрокаталитическое (химическое) восстановление металлов.....	158
3.12.1.	Общие сведения	158
3.12.2.	Предварительные операции.....	158
3.12.3.	Состав и приготовление растворов.....	159

ГЛАВА 4. Свойства и структура гальванопокрытий, контроль

	качества и методы испытаний	161
4.1.	Общая характеристика свойств гальванопокрытий.....	161
4.2.	Механические свойства	162
4.2.1.	Пластичность (относительное удлинение)	162
4.2.2.	Предел прочности	164
4.2.3.	Измерения прочности и пластичности	166
4.2.4.	Твердость (микротвердость).....	168
4.2.5.	Внутренние напряжения.....	173
4.2.6.	Методы измерения внутренних напряжений	176
4.2.7.	Сцепляемость гальванопокрытий с поверхностью основы	178
4.2.8.	Методы создания высокой адгезии	179
4.2.9.	Методы измерения адгезии.....	182
4.3.	Электрические свойства гальванопокрытий.....	185
4.3.1.	Удельное электросопротивление	185
4.3.2.	Измерения удельного электросопротивления.	186
4.3.3.	Термоэдс и переходное сопротивление контактов	190
4.3.4.	Измерения переходного сопротивления.....	192

4.4. Особенности свойств электролитически осажденных сплавов.....	192
4.5. Пористость, методы ее измерения и влияние на свойства покрытий	195
4.6. Контроль толщины покрытий	198
4.7. Коррозионная стойкость покрытий	201
4.8. Паяемость и методы ее измерения	201
4.9. Особенности структуры гальванопокрытий	202
4.10. Послеэлектролизные процессы и термическая обработка.....	204
4.11. Соосаждение примесей при электроосаждении	205
4.12. Наводороживание гальванопокрытий	206
4.13. Некоторые методы исследований структуры и состава гальванопокрытий	209
Литература	214
Основные обозначения	215

Предисловие

Электрохимические методы нанесения покрытий и модификации поверхности широко применяются и интенсивно развиваются. Этим и обусловлен выход в свет данной книги.

Процесс нанесения гальванических покрытий сравнительно прост и может быть осуществлен без применения сложного дорогостоящего оборудования. В то же время он включает ряд специфических химических и электрохимических явлений, не встречающихся в других областях технологии материалов.

За 150 лет своей истории техника электрохимического нанесения покрытий из металлов и сплавов, не изменившись принципиально, впитала в себя многие успехи электрохимической науки, достигнутые за это время. В результате гальванопокрытия стали конкурентоспособным и перспективным материалом в ряде современных технологий.

В то же время для успешного использования этой техники требуется достаточно обширная информация как в области материаловедения, так и в области электрохимии. Автор попытался включить в состав книги основной массив этих сведений.

Данный справочник отражает почти пятидесятилетнюю практическую работу с разнообразными электролитами и процессами электрохимического получения металлов в лабораторных и в производственных условиях. Автор участвовал в разработке и усовершенствовании процессов осаждения меди, никеля, серебра, цинка, олова, марганца, палладия и ряда сплавов (никель—цинк, железо—вольфрам и т. д.), причем основные исследования были направлены на изучение свойств и структуры получаемых покрытий.

Первая глава книги представляет собой краткое введение в предмет гальванотехники, вторая посвящена его электрохимическим основам. Содержание третьей главы составляет описание конкретных процессов нанесения покрытий, причем сведения о составе, приготовлении ванн и технологических особенностях процессов приведены по возможности по единой схеме. Наряду с этим книга содержит необходимые краткие сведения о свойствах и структуре металлов и сплавов, о методах исследовательской и лабораторной работы в данной области (четвертая глава). Современное состояние науки нашло отражение и в обширном формульном материале, причем ряд формул приводится здесь впервые.

Текст не содержит никакого материала рекламного характера, поэтому здесь практически нет упоминаний каких-либо фирм и выпускаемых ими товаров; упоминаемые приборы типа ДРОН или вещества типа ОП-7 широко известны. Поэтому в рецептуре растворов приведены в основном вещества, давно выпускаемые многими производителями и широко доступные.

В приведенных таблицах и рисунках использованы как собственные данные автора, так и данные, взятые из литературы. Автор постарался представить все эти сведения в максимально сжатой форме, поэтому некоторые процессы, имеющие промышленное значение, не нашли здесь отражения. Информацию о них следует искать в специализированных справочниках, указанных в списке литературы.

Все замечания по тексту, рисункам и таблицам будут с благодарностью приняты. Адрес автора: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, ИФХЭ РАН. Электронный адрес: j_gamburg@mail.ru.

ГЛАВА I

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, НАЗНАЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ И ИХ ВЫБОР

I.1. Общие сведения

Классификация покрытий. Процессы электрохимического нанесения металлических, комбинированных и неметаллических покрытий используются практически во всех отраслях техники — от металлургии и тяжелого машиностроения до микроэлектроники и нанотехнологий. С помощью электрохимических технологий, например, получают высокочистую медь, цинкуют кузова автомобилей, изготавливают печатные платы, аноды электролитических конденсаторов, золотят тончайшие контакты изделий микроэлектроники. Сейчас наиболее интенсивно развивающиеся области применения гальванопокрытий связаны с электроникой, информационными технологиями и приборостроением. При этом номенклатура покрытий с точки зрения применяемых материалов также весьма широка — от железа до родия и от чистых металлов до сложных многокомпонентных слоев. Поэтому классификация процессов может быть лишь очень приблизительной.

Самая простая классификация состоит в разделении всех покрытий на три типа — функциональные, коррозионно-защитные и защитно-декоративные.

Функциональные покрытия включают все многообразие поверхностных слоев, наносимых с целью той или иной модификации поверхности — например, увеличения твердости, поверхностной электропроводности, улучшения электроконтактных свойств, паяемости, изменения коэффициента трения (в любую сторону), увеличения износостойкости, придания электроизоляционных, магнитных или каких-либо специальных свойств.

Коррозионно-защитные покрытия наносятся для защиты поверхности тех или иных изделий от коррозии в процессе их эксплуатации либо просто в помещении, либо под открытым небом, либо в каких-то особых климатических условиях (например, морских), либо в условиях специфической химической среды, например в щелочных растворах.

Защитно-декоративные покрытия имеют более слабо выраженную функцию защиты от коррозии, так как главной целью их нанесения является придание поверхности внешнего вида, требуемого дизайном изделия. Примером может служить золочение серебряных изделий в ювелирной практике или хромирование некоторых внешних деталей автомобиля.

Разумеется, реальные покрытия часто совмещают несколько функций. Одно и то же покрытие может, например, одновременно и служить для защиты основы от химической коррозии, и повышать износостойкость поверхности. В любом случае, основной целью нанесения традиционных покрытий является изменение каких-либо свойств поверхности, в том числе внешнего вида.

Из новейших, наиболее перспективных направлений развития гальванотехники можно указать изготовление интегральных схем, устройств магнитной записи, а также **мультислоистых структур**, состоящих из чередующихся тонких слоев разных металлов. Интенсивно развивается **селективное нанесение** покрытий и получение **сверхтонких слоев**. Достигнута возможность получения рисунка с линиями шириной менее 0,02 мкм и слоев толщиной менее 10 нм. **Матричное, или темплатное**, осаждение (выделение металла на строго определенных местах специально подготовленной основы) позволяет получить, например, так называемые нанопроволоки путем выделения металла в строго цилиндрических порах полимерной или оксидной «матрицы», нанесенной на проводящий катод.

1.2. Электрохимические процессы при нанесении гальванопокрытий

Катодный процесс. Суть процесса электроосаждения состоит в том, что изделие, обладающее электрической проводимостью, помещают в токопроводящий раствор, содержащий материал будущего покрытия в виде ионов, например Ni^{2+} , а также, возможно, и в виде незаряженных частиц, например AgCN . Для получения такого раствора, который называют «электролит» или «ванна», в воде растворяют какое-либо химическое соединение данного металла (обычно соль), например серноокислый никель. Покрываемое изделие подключают в качестве катода, т.е. к отрицательному полюсу источника постоянного тока (обычно выпрямителя, иногда аккумуляторной батареи), и включают ток. Иногда — это обязательно оговаривается — необходимо сначала включить ток, а затем уже погрузить изделие в раствор. Изделие обычно подвешивают с помощью специальной подвески на медную штангу, к которой подведен ток. После этого ионы осаждаемого металла, находящиеся в непосредственной близости к поверхности катода, получают с него электроны и превращаются в атомы

металла, которые кристаллизуются, образуя покрытие на поверхности. В случае осаждения никеля это записывают как $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$. Здесь для превращения двухзарядного иона в атом никеля потребовалось два электрона.

Получаемая новая поверхность остается металлической, т.е. проводящей, и процесс продолжается до тех пор, пока мы не выключим ток или пока в растворе есть ионы никеля. По окончании процесса изделие с покрытием извлекают из раствора, промывают водой и сушат.

Процесс осаждения проводится в сосуде с химически стойкой внутренней поверхностью (который называют электролизером, или электролитической ванной). Емкость электролизера может составлять от нескольких миллилитров до тысяч литров. Конструкции электролизеров разнообразны и обычно содержат ряд дополнительных устройств — для подогрева, для удаления выделяющихся газов, для перемешивания, для размещения деталей на подвесках и т.д.

Аноды и анодные процессы. Чтобы электрический ток проходил через раствор, нужно, чтобы цепь была замкнута, для чего необходимо поместить в раствор еще один электрод — анод, который соединяют с положительным полюсом источника тока. Обычно в ванну подвешивают несколько анодов. Анод наряду с этим может (хотя и не обязательно) выполнять еще одну функцию: он служит источником тех самых ионов, которые расходуются на катоде. В нашем случае для этого достаточно использовать никелевый анод. При прохождении тока он будет растворяться, давая нужные ионы Ni^{2+} . Если используется нерастворимый анод, то время от времени необходимо корректировать состав раствора, добавляя нужное вещество, например сернокислый никель (существуют и другие причины, по которым следует корректировать состав раствора). На поверхности нерастворимого анода обычно происходит выделение кислорода, образуемого из молекул воды.

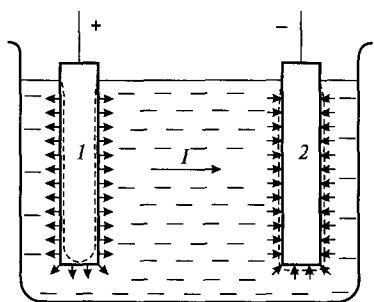


Рис. 1.1. Схема процесса электроосаждения: 1 — анод (растворяется); 2 — катод (осаждается металл).

Схема процесса в целом показана на рис. 1.1.

Когда покрытие наносится без внешнего источника тока, в большинстве случаев процесс все равно имеет электрохимическую природу, только источником электронов является какое-либо вещество в растворе («восстановитель»). Вещество восстановителя в таких случаях попадает в состав покрытия, поэтому, например, никель, восстановленный гипофосфитом, содержит фосфор.

Некоторые покрытия образуются в результате химических процессов с участием самого материала поверхности или за счет электрохимических реакций на аноде. Примером может служить оксидирование алюминия или фосфатирование стали.

Подробно электрохимическая сторона процессов изложена в гл. 2.

Условия проведения процессов. Электрическое напряжение, которое при этом обычно применяется, составляет всего несколько вольт. Величина **тока** зависит от размера покрываемого изделия. Если площадь покрываемой поверхности составляет около 1 квадратного метра, то требуется ток в сотни ампер. От **плотности тока** зависит скорость нанесения покрытия. На рис. 1.2 показана зависимость толщины покрытия от времени при различных плотностях тока. Процессы проводят обычно при **температуре** 18–60 °С, но существуют и более высокотемпературные процессы. При повышенной температуре осадки получаются более крупнокристаллическими, шероховатыми, при понижении температуры возрастают внутренние напряжения, ухудшается адгезия (при случайном снижении температуры следует несколько снизить величину тока). Часто используется **перемешивание** раствора или движение (например, качание) катода. **Длительность** получения покрытия может составлять от нескольких секунд до нескольких часов, чаще всего от нескольких минут до десятков минут. В гл. 2 показано, как выполняется расчет толщины покрытия, полученного за данное время, либо расчет длительности осаждения покрытия нужной толщины.

Состав растворов. Растворы почти всегда используются водные. Кроме основного вещества — источника осаждаемого материала, в них вводят много вспомогательных, каждое из которых выполняет какую-либо специальную функцию, например улучшает электропроводность раствора, способствует получению блестящей поверхности, препятствует выпадению нежелательного осадка и т.д. Процедура приготовления электролита всегда очень подробно описывается и должна неукоснительно соблюдаться, причем крайне желательно пользоваться максимально чистыми реактивами. Каждый тип растворов имеет свой список особо нежелательных загрязнений.

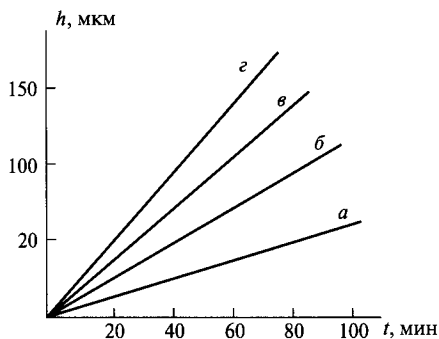


Рис. 1.2. Толщина серебряного покрытия, получаемого при плотности тока (А/дм²): а — 1, б — 2, в — 3, г — 4.

В процессе работы состав раствора изменяется и должен периодически корректироваться. При случайном попадании в раствор некоторых примесей ход процесса осаждения может резко нарушиться, и тогда необходима либо тщательная очистка, либо полная замена раствора.

В литературе состав электролитов приводят обычно или в граммах на литр всего раствора (не растворителя!) (г/л), или в молях на литр (М). Это связано с методом приготовления растворов: обычно берут воду в количестве 0,5–0,7 от общего нужного объема раствора и последовательно растворяют в ней рассчитанные количества веществ (некоторые вещества растворяют отдельно и вводят уже в виде растворов). Во многих случаях доводят до необходимого уровня кислотность (рН) раствора. Последней операцией является доведение общего объема водой до необходимой величины. В гл. 3 описаны как составы растворов, так и процедуры их приготовления.

Подготовка поверхности основы. Это один из важнейших моментов при нанесении покрытий. Успех всего процесса в первую очередь зависит от того, насколько хорошо подготовлена поверхность основы к нанесению покрытия (основу называют также «подложка» или «субстрат»). Если на поверхности останутся следы неметаллических или органических веществ даже в виде очень тонких пленок, то это резко ухудшит сцепление покрытия с основой. В результате покрытие во время эксплуатации (или даже сразу после нанесения) начнет отслаиваться (отшелушиваться) от поверхности.

Порядок подготовки различен для разных металлов основы и разных металлов покрытий, но главным является удаление всевозможных загрязнений, т.е. различных органических и неметаллических пленок на поверхности, которые появляются в результате термической обработки, смазки, в процессе шлифовки и другой механической обработки изделий перед нанесением покрытия и т.д. Для этого поверхность сначала обрабатывают растворителями, подвергают щелочной очистке, декапированию (удалению оксидов), травлению, наконец тщательно промывают водой, а в некоторых случаях наносят промежуточное покрытие (подслой). Подробно эти вопросы рассмотрены также в гл. 3.

Равномерность толщины покрытия. Эта проблема является одной из наиболее трудных при нанесении самых разнообразных покрытий. Необходимая толщина покрытий может составлять от 0,1 до 40 мкм (чаще всего от 3 до 30 мкм), в зависимости от назначения покрытия, хотя иногда используются как более тонкие, так и более толстые покрытия. Однако приведенные величины — средние для каждого случая, так как на разных участках поверхности толщина осадка оказывается разной.

Неравномерность распределения металла по поверхности покрываемого изделия тесно связана с тем, что именно таковы законы распределения электрического тока: он концентрируется в тех местах,

которые ближе к аноду, а также на выступающих частях (выпуклостях или ребрах) поверхности. Поэтому и толщина осадка оказывается выше там, где больше **плотность тока** (т.е. отношение силы тока к площади поверхности). Электролиты, однако, обладают свойством, которое называется **«рассеивающая способность»** (РС). Под этим подразумевается способность раствора улучшать равномерность распределения металла. Такая способность связана с наличием пограничного скачка потенциала на границе катода с раствором. Разные растворы обладают различной РС; эта величина зависит от электропроводности электролита и еще от одного свойства электрохимической системы, называемого поляризуемостью. Этот вопрос более подробно рассмотрен в гл. 2.

Здесь мы отметим только, что на практике удастся достичь хорошей равномерности по толщине с помощью специальных приемов (дополнительные аноды, экраны и т.д.). Простейший пример: для нанесения покрытия на обе стороны плоского листа достаточно поместить два анода по обе его стороны (в случае одного анода сторона листа, обращенная в противоположную сторону, будет покрыта значительно более тонким слоем, чем обращенная к аноду).

Осложнения и трудности. Процессы нанесения покрытий сопровождаются осложнениями: вместе с металлом на катоде часто выделяется газообразный водород, металл неравномерно распределяется по поверхности, не всегда хорошо сцепляется с поверхностью, имеет темные пятна, растрескивается и т.д. Некоторые неполадки такого рода связаны с попаданием в растворы посторонних веществ, изменением их состава при эксплуатации и т.д. Поскольку сейчас достигнуто довольно глубокое понимание сущности процессов, происходящих на электродах и в растворах, то на этой основе созданы весьма сложные по составу ванны, которые обеспечивают высокую скорость осаждения, хорошее и воспроизводимое качество поверхности, высокую рассеивающую способность, т.е. равномерность распределения металла по толщине. Но и работа с ними требует жесткого контроля и тщательного соблюдения технологических условий.

Все вопросы этого типа, включая состав растворов, их приготовление, корректирование, подготовку поверхности, устранение неполадок и т.д., рассмотрены в гл. 2 и 3.

1.3. Выбор материалов и процессов

Выбор материала (или материалов), из которого (которых) наносится покрытие, основывается прежде всего на требованиях, которые предъявляются к покрытию; иногда выбор однозначен, иногда имеются альтернативы. Далее производится выбор толщины покрытия и технологического процесса для его нанесения.

Важнейшие характеристики и физические свойства металлов, применяемых в гальванотехнике, приведены в табл. 1.1. Необходимо указать, что свойства реальных гальванопокрытий могут сильно отличаться от приведенных здесь данных для чистых металлов, полученных кристаллизацией из расплавленного состояния. Этому вопросу посвящена гл. 4.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся требования и материалы, которые им удовлетворяют.

Таблица 1.1

Свойства чистых отоженных металлов при 20 °С

Металл	Символ	Атомная масса	Молярный объем, см ³ /моль	Т-ра плавления, °С	Плотность, г/см ³	Уд. электро-сопр., мкОм·см	Твердость, МПа	Предел прочности, МПа
Алюминий	Al	26,98	9,99	660	2,7	2,65	160	50
Висмут	Bi	208,9	21,3	271	9,80	107	90	—
Вольфрам	W	183,85	9,50	3420	19,35	5,6	2100	720
Железо	Fe	55,85	7,096	1539	7,87	9,7	500	170
Золото	Au	196,97	10,20	1063	19,32	2,25	180	50
Индий	In	114,8	15,73	157	7,30	8,4	9	2,2
Иридий	Ir	192,2	8,49	2447	22,65	5,4	1600	220
Кадмий	Cd	112,41	13,00	321	8,65	7,6	160	60
Кобальт	Co	58,93	6,67	1494	8,84	5,5	1200	240
Марганец	Mn	54,94	7,36	1245	7,46	150	—	—
Медь	Cu	63,546	7,11	1084	8,94	1,68	450	200
Молибден	Mo	95,94	9,39	2620	10,22	5,2	1500	800
Никель	Ni	58,69	6,59	1455	8,91	6,84	1000	240
Олово	Sn	118,7	16,26	232	7,30	12,8	50	—
Осмий	Os	190,2	8,41	3030	22,61	9,7	3500	—
Палладий	Pd	106,4	8,85	1551	12,02	10,2	300	120
Платина	Pt	195,1	9,09	1772	21,46	9,9	300	110
Рений	Re	186,2	8,85	3190	21,03	17,2	1300	—
Родий	Rh	102,9	8,30	1963	12,4	4,0	540	—
Ртуть	Hg	200,6	14,77	−39	13,58	95	—	—
Рутений	Ru	101,07	8,17	2250	12,37	7,4	1800	—
Свинец	Pb	207,2	18,27	327	11,34	20	40	—
Серебро	Ag	107,87	10,28	962	10,49	1,68	260	65
Сурьма	Sb	121,75	18,20	630	6,69	40	50	—
Хром	Cr	52,00	7,23	1890	7,19	15	1060	170
Цинк	Zn	65,39	9,17	419	7,13	5,45	360	120

1. Обеспечение возможности пайки и сварки: Sn, Sn—Pb, Sn—Bi, Sn—Sb, Sn—Ni, Ni, Cu, Au, Pd

Для обеспечения паяемости поверхности и одновременной защиты изделий от коррозии применяется олово, главным образом в виде его сплавов с 1–2% висмута, сурьмы и/или свинца или сплавов типа ПОС. Используются также сплавы олово—никель, особенно в покрытиях по меди.

Наряду с введением легирующих добавок, необходимых как для улучшения паяемости, так и для снижения склонности покрытия к росту на нем нитевидных кристаллов (см. гл. 4), применяют никелевый подслоу, препятствующий диффузии нежелательных компонентов, например цинка из латунной основы. Иногда покрытия оловом и его сплавами наносят по медному подслоу, например при осаждении на некоторые сорта сталей. Нередко применяется оплавление олова после его осаждения (оплавляют обычно в горячем глицерине). Для пайки как низкотемпературными, так и высокотемпературными припоями можно применять также никелевые покрытия; никель обеспечивает возможность не только пайки, но и сварки, например, аргонодуговой. С этой целью никель (или медь по никелевому подслоу) наносят, в частности, на изделия из молибдена и вольфрама.

2. Декоративные свойства: Au, Ag, Rh, Pt, Ni, Cr, Ni—Sn

Высокими декоративными качествами обладают, наряду с такими металлами, как золото, платина, серебро, родий и их сплавы, также никель, хром и сплав олово—никель. Последние используют для частичной замены золота в печатных платах (заменяется нижележащая часть золота); для этого осаждают сплавы с высоким содержанием никеля. Хром наносят по никелевому подслоу, который, в свою очередь, наносят на поверхность осажденной меди. Такое трехслойное покрытие является самым распространенным из защитно-декоративных и наносится обычно на различные сорта сталей, хотя может применяться и в случае цинковых сплавов.

3. Антифрикционные свойства: Sn—Ni, Sn—Pb, Pb, Pb—Cu, Pb—Sb, Pb—Cd, Pb—Zn, In, Au

Распространенным антифрикционным покрытием является сплав олово—никель. Такие осадки способны удерживать на поверхности смазку. Применяют, кроме того, сплав олово—свинец. Индивидуальные свинцовые покрытия также обладают высокой собственной смазывающей способностью и пригодны для работы в узлах трения. Свинец при этом является коррозионностойким материалом, он может работать в условиях вакуума и некоторых агрессивных средах, хотя нестойк в минеральных маслах и органических кислотах. Легирование свинца оловом, медью или сурьмой (до 2%) увеличивает стойкость

в маслах и износостойкость, не ухудшая антифрикционных характеристик. Легирование индием позволяет работать в особо жестких условиях трения (индий и сам по себе пригоден для работы в качестве антифрикционного материала, но довольно дорог). Сплавы свинца с кадмием или цинком наряду с высокими антифрикционными свойствами обладают высокой коррозионной стойкостью в маслах. В качестве смазочных покрытий в вакууме целесообразно использовать золото. Наконец, используются композиционные покрытия, содержащие в качестве смазки неметаллические включения дисульфида молибдена.

4. Защита от коррозии: Zn, Sn, Cd, Ni, Zn—Ni, Pd, Au

Важнейшим коррозионно-защитным материалом в гальванотехнике является цинк. В большинстве случаев он является анодом по отношению к материалу основы, т.е. защищает его электрохимически. Вплоть до температуры около 70 °С цинк анодно защищает различные стали, причем образуемый при эксплуатации белый налет из продуктов коррозии тормозит ее дальнейшее развитие. **Анодный тип защиты** означает, что пока на поверхности имеется даже сильно нарушенный слой покрытия, основа коррозии не подвергается (в отличие от защитных покрытий катодного типа, защищающих только механически). Цинковое покрытие допускает дальнейшее его хромирование или нанесение лакокрасочных покрытий. В морских условиях, однако, предпочтителен кадмий, хотя последний довольно токсичен и по этой причине применяется значительно реже. Как цинк, так и кадмий не рекомендуют использовать в условиях вакуума, а также для покрытий высокопрочных сталей.

Олово широко используется как стойкое покрытие; оно само по себе является коррозионностойким металлом во многих средах, в том числе в присутствии органических соединений, в частности в пищевых продуктах.

Никель, хотя и не защищает сталь электрохимически, в силу собственной коррозионной стойкости является также хорошим катодно-защищающим металлом. Катодно защищающими материалами являются также серебро, золото, палладий и другие благородные металлы. Их, а также их сплавы (например, серебро—палладий) используют для защиты меди и ее сплавов.

5. Твердость и износостойкость: Ni, Cr, Ni—W, Ni—B, Ni—P, Rh, сплавы Sn

Для повышения твердости и износостойкости поверхности применяют никель, хром (обычно по подслою никеля), палладий, родий, сплавы никель—вольфрам, никель—олово, медь—олово, иногда — рений. Используются также электрохимические и химические покрытия никель—фосфор и никель—бор.

Для работы в условиях сильного трения (в узлах трения) наилучшим материалом является хром (в том числе — при меньших нагрузках — и так называемый молочный хром), а также сплавы олова. С той же целью используют химически осажденные сплавы никеля с фосфором или бором.

6. Электрические контакты и электропроводность поверхности: *
Ag (и сплавы), Au (и сплавы), Pd, Ni, Sn, Sn—Pb

В качестве электроконтактных материалов могут применяться серебро и его сплавы, палладий, никель (работает в среде углеводородов), сплав медь—олово (пригоден для серосодержащей среды), золото и его сплавы с никелем и кобальтом (для слаботоковых контактов). Золото чаще всего осаждают на серебряный или никелевый подслои, что позволяет экономить благородный металл. Серебро также осаждают поверх никелевого подслоя. В последнее время чаще применяют не чистое серебро, а его сплав с сурьмой, который более стабилен и износостоек. С этой же целью применяют сплав серебра с палладием или чистый палладий, но в случае любых сплавов переходное сопротивление оказывается значительно более высоким. Неплохие результаты позволяют получить и сравнительно дешевые оловянные покрытия (по никелевому подслою). Рекомендаций относительно применения цинковых покрытий автор в литературе не обнаружил, хотя при невысоких требованиях к качеству контактов цинк, видимо, использовать можно.

Для придания повышенной электрической проводимости поверхности, а также для увеличения стабильности электрических параметров во времени применяют никель, сплав олова со свинцом, золото и его сплавы с 1–1,5% никеля или кобальта, серебро (особенно в случае СВЧ-устройств), палладий, родий. При этом часто используют подслои меди и никеля.

7. Обеспечение специальных свойств

В качестве **барьерных (антидиффузионных)** слоев обычно применяют никель (толщиной не менее 6 мкм), реже хром (но на него трудно осаждают другие металлы), сплавы олово—никель, кобальт—фосфор.

Для получения покрытий с различными **магнитными** характеристиками применяют разнообразные сплавы на основе железа, кобальта и никеля, например кобальт—фосфор. Нужный состав таких сплавов зависит от поставленных требований (коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, прямоугольность петли гистерезиса). Различают магнитно-мягкие покрытия (обычно на основе сплава никель—железо) и магнитно-твердые (на основе сплавов кобальта).

Для обеспечения **свинчиваемости** резьбовых деталей (гайки, болты и др.) используют цинковые покрытия. Пригодны также сплавы никель—цинк с невысоким содержанием никеля, а также олово. Такие покрытия одновременно являются и защитными. Реже используются кадмиевые и серебряные покрытия (кадмиевые из-за токсичности соединений Cd, серебряные — из-за высокой стоимости).

В качестве специальных покрытий можно отметить применение меди для защиты стали от науглероживания при цементации, применение олова для защиты медных проводов от химического действия серы (из резиновой изоляции) и для защиты стали от азотирования. Медь иногда осаждают на сталь перед механической вытяжкой (для увеличения пластичности), а также для улучшения притирочных свойств поверхности.

Особыми **оптическими** свойствами обладают покрытия из серебра, хрома, родия, никеля, получаемые из специально разработанных растворов. Такие покрытия бывают двух типов: отражающие — зеркальные и, наоборот, поглощающие — черные. Самым высоким коэффициентом поглощения света обладают черные хромовые покрытия, самым высоким коэффициентом отражения — серебряные.

Наряду с этим существует и много других специальных типов покрытий; например, некоторые виды покрытий из платины и ее сплавов с палладием обладают особыми каталитическими свойствами.

В целом свойства покрытий подробно рассмотрены в гл. 4.

1.4. Выбор толщины покрытий

Следующим шагом является выбор толщины покрытия или слоев, из которых оно состоит.

Если речь идет о коррозионно-стойком покрытии, то его необходимая толщина зависит от предполагаемых условий эксплуатации. При сравнительно легких условиях эксплуатации достаточно нанести покрытие толщиной 10 мкм, так как именно при такой толщине покрытие в обычных условиях становится почти беспористым (более тонкие покрытия имеют сквозные поры, в которых может начаться коррозия основного материала). В случае применения барьерного подслоя никеля минимальная толщина подслоя составляет 6 мкм. Для декоративных покрытий из благородных металлов, а также хрома чаще всего достаточна толщина 3 мкм, а иногда 1 мкм или даже 0,3 мкм.

В случае более жестких условий (коррозионная атмосфера, трение, повышенная температура и влажность) толщину покрытия повышают до 20–25 мкм (включая подслои), а для работы в особо жестких условиях — до 30–40 мкм и более. При этом необходимо учитывать изменение размеров изделий после нанесения покрытия. В заводских условиях толщина покрытий обычно определяется техническими

условиями на изделие и может несколько отклоняться от указанных ориентировочных величин как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения.

Толщина покрытий на резьбах составляет около 0,01 от шага резьбы. Необходимо различать **среднюю** толщину покрытия и **минимальную** толщину, которая обычно имеет место в углублениях покрываемого изделия и в местах, удаленных от анода (или повернутых в ванне в сторону от анода). Поэтому наряду с предварительным расчетом толщины (см. гл. 2) необходим контроль толщины после нанесения покрытия — либо посредством какого-либо толщиномера, либо химически (см. гл. 4).

Слишком толстые покрытия не всегда лучше более тонких, так как нередко металл покрытия оказывается напряженным (см. гл. 4), в результате чего может произойти его растрескивание и ухудшение эксплуатационных качеств. Впрочем, такое растрескивание иногда полезно: например, осадки хрома в некоторых случаях специально получают микротрещиноватыми, чтобы они хорошо держали смазку.

1.5. Выбор технологии осаждения (включая тип электролита)

Как правило, имеется несколько типов растворов и технологических процессов, позволяющих нанести нужное покрытие, поэтому возникает вопрос выбора. Общих правил здесь нет, поэтому ограничимся несколькими типичными примерами.

При выборе раствора для **цинкования** следует исходить из того, что **кислый электролит**, хотя и обеспечивает высокую скорость процесса, пригоден только для изделий простой конфигурации, так как у него низкая рассеивающая способность. С этой точки зрения значительно лучшими являются **цианидные** электролиты, в особенности низкоконцентрированные. **Аммиакатные** растворы также имеют высокую РС и довольно высокий выход по току; они особенно пригодны для покрытия крепежных изделий. В растворах с органическими добавками наблюдается повышенное наводороживание стальных изделий; самое низкое наводороживание имеет место при добавлении в цианидные растворы (без органических добавок!) метатитаната калия, который является ингибитором наводороживания.

При **никелировании** с целью получения барьерного слоя (подслоя под серебро, золото, палладий, сплавы олова и др.) наиболее подходящими являются **сульфатные** электролиты без органических добавок. Получаемые из них покрытия являются довольно чистыми, имеют невысокие внутренние напряжения, но не имеют декоративного вида. Для предварительного нанесения тонкого слоя никеля на

коррозионно-стойкие стали, а также для активирования поверхности никелевого подслоя лучше использовать разбавленные **хлоридные** растворы. **Сульфаматные** растворы никелирования дают осадки хорошего качества при высокой скорости осаждения, они имеют очень низкие напряжения, пригодны для пайки, сварки и механической доводки, однако на их поверхности особенно легко образуется пассивная пленка. Электролиты, разработанные специально для получения декоративных никелевых покрытий, содержат добавки сахараина, бутиндиола и других органических веществ. Покрытия из них бывают зеркально-блестящими, однако они имеют повышенную пористость, плохо паяются и свариваются, имеют пониженное сцепление с основой, плохо переносят механические нагрузки и поэтому непригодны, например, для пружин.

В других случаях выбор электролита может быть обусловлен просто отсутствием тех или иных реактивов либо экологическими соображениями.

Достоинства и недостатки конкретных технологических процессов подробно описаны в гл. 3. При выборе процесса следует прежде всего руководствоваться материалами этой главы, а также гл. 4, где рассмотрены свойства покрытий, получаемых при различных условиях.

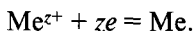
ГЛАВА 2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

2.1. Электрические условия проведения процессов электроосаждения

2.1.1. Плотность тока. Закон Фарадея

Когда через границу металл/раствор проходит электрический ток, то в результате электрохимической реакции, проходящей на поверхности электрода, z -зарядный ион металла Me^{z+} превращается в незаряженный атом металла Me :



Эта запись означает, что для получения 1 атома металла требуется перенос z электронов, т.е. заряда ze , а для получения 1 моля металла — соответственно заряда $zN_Ae = zF$ кулонов, где N_A — число Авогадро; $F = N_Ae$ — число Фарадея, равное 96 485 Кл.

Итак, для получения 1 моля, т.е. A граммов, металла требуется zF кулонов. Отсюда следует, что при прохождении количества электричества Q кулонов будет получена масса металла, равная (в граммах):

$$m = QA/zF, \quad (2.1)$$

где A — атомная масса металла. Соотношение (2.1) представляет собой запись **закона Фарадея**. Это соотношение можно выразить не только как зависимость массы покрытия от количества электричества, но и как зависимость толщины h полученного слоя металла от величины **плотности тока** при электролизе $i = I/S$ (I — общий ток, S — вся площадь покрываемой поверхности) и длительности электролиза τ :

$$h = i \tau (V_m / zF), \quad (2.2)$$

где V_m — объем одного моля металла. Из формулы (2.2) наглядно видно, что количество осажденного металла пропорционально плотности тока и длительности электролиза, как это и установил Фарадей. Из формулы (2.2) очевидна важнейшая роль плотности тока. Именно эта величина определяет скорость процесса, которую обычно выражают

в мкм/мин, т.е. как скорость наращивания покрытия. Плотность тока несколько изменяется при перемещении вдоль поверхности электрода, и в соответствии с этим меняется и скорость наращивания покрытия, и его локальная толщина. Плотность тока может меняться и во времени. На практике чаще всего металлы осаждают при постоянном токе I . Однако поскольку в ходе электрохимического осаждения величина реальной площади поверхности S может изменяться, то соответственно изменяется и плотность тока i .

Из формулы (2.2) видно также, что, зная величину $K_{об} = V_m/zF$, т.е. объемный электрохимический эквивалент данного металла, выраженный в см³/кулон, легко определить толщину покрытия, достигаемую за определенное время при заданной плотности тока (или, наоборот, длительность получения покрытия заданной толщины). Удобнее $K_{об}$ выразить в см³/А·час. Электрохимические эквиваленты можно выразить и в других единицах, например по массе ($K_m = K_{об}\rho$, где ρ — плотность металла) — в мг/Кл или в граммах на ампер-час (г/А·ч), а также как линейную величину K_d , например, в мкм/(А·ч/дм²).

Эта последняя размерность удобна тем, что сразу дает толщину покрытия h в мкм по формуле:

$$h = K_d i \tau, \quad (2.2a)$$

если плотность тока i выразить в А/дм² (как это общепринято в гальванотехнике), а τ — в часах. Практически, однако, эта толщина обычно оказывается меньше по причинам, рассмотренным в следующем параграфе.

Электрохимические эквиваленты применяемых для гальванопокрытий металлов приведены в табл. 2.1. Электрохимические эквиваленты сплавов (массовые) определяют по формуле:

$$K_{спл} = 1/(\nu_1/K_1 + \nu_2/K_2 + \dots + \nu_n/K_n), \quad (2.3)$$

где ν_i и K_i — соответственно массовые доли компонентов и их электрохимические эквиваленты, выраженные в граммах на ампер-час (или в граммах на кулон, или в мг/Кл). Для пересчета массового эквивалента сплава в более удобную линейную величину необходимо знать плотность сплава, которую грубо приближенно можно оценить (для двухкомпонентного сплава) как $\rho_{спл} \approx \rho_1\rho_2/(\rho_1\nu_1 + \rho_2\nu_2)$.

Русские символы металлов, приведенные в таблице, это общепринятые обозначения в гальванотехнике. Этими же символами обозначают сплавы, например, М—О—Ц это сплав медь—олово—цинк. Наряду с приведенными в таблице металлами, в число этих обозначений входят титан (Ti), алюминий (А), бор (Б), фосфор (Ф). Данные обозначения отличаются от тех, которые приняты для легирующих компонентов сталей: например, Ф — это обозначение вольфрама в сталях.

Таблица 2.1

Электрохимические эквиваленты металлов

Металлы (в алфавитном порядке)	Символы		$K_{об},$ см ³ /А-час	$K_m,$ г/А-час	$K_d,$ мкм/(А-час/дм ²)
	Лат	Рус			
Висмут	Bi	Ви	0,1590	1,560	15,9
Вольфрам	W	В	0,0587	1,143	5,87
Железо(II)	Fe	Ж	0,1324	1,042	13,24
Железо(III)	Fe	Ж	0,0883	0,695	8,83
Золото(I)	Au	Зл	0,380	7,35	38,0
Золото(III)			0,127	2,45	12,7
Индий	In	Ин	0,1956	1,428	19,56
Кадмий	Cd	Кд	0,2424	2,097	24,24
Кобальт	Co	Ко	0,1243	1,099	12,43
Марганец	Mn	Мц	0,1374	1,025	13,74
Медь(I)	Cu	М	0,2652	2,371	26,52
Медь(II)			0,1326	1,186	13,26
Молибден	Mo	Мо	0,0670	0,597	6,70
Никель	Ni	Н	0,1229	1,095	12,29
Олово	Sn	О	0,3033	2,214	30,33
Палладий	Pd	Пд	0,1651	1,985	16,51
Платина	Pt	Пл	0,1696	3,640	16,96
Рений	Re	Ре	0,0472	0,993	4,72
Родий	Rh	Рд	0,1032	1,280	10,32
Рутений	Ru	Ру	0,1017	1,257	10,17
Свинец	Pb	С	0,3409	3,866	34,09
Серебро	Ag	Ср	0,3837	4,025	38,37
Сурьма	Sb	Су	0,1359	0,909	13,59
Хром	Cr	Х	0,0449	0,323	4,49
Цинк	Zn	Ц	0,1711	1,220	17,11

В табл. 2.2 приведены величины толщин осадков разных металлов, получаемых теоретически при различных плотностях тока за 10 минут.

Реально применяемая (так называемая **рабочая**) плотность тока определяется прежде всего необходимостью достаточно быстрого нанесения покрытия, поэтому, как правило, является довольно высокой и составляет 2–4 А/дм². С другой стороны, при повышении плотности

тока ускоряется образование дендритов и рост шероховатости поверхности, поэтому реально используют плотность тока, составляющую не более половины так называемой **предельной диффузионной плотности тока** $i_{\text{пр}}$ (см. п. 2.4.2). Как показано в п. 2.8, это выгодно и с точки зрения равномерного распределения тока по поверхности. Указанная величина ($0,5i_{\text{пр}}$) дает ориентировочную рабочую плотность тока, окончательную оптимизацию которой производят с учетом геометрии расположения деталей на подвесках, формы самих деталей и других факторов. Рисунок 2.1 показывает, как зависит оптимальная рабочая плотность тока (в случае никелирования) от температуры и pH раствора. Оптимальные величины плотности тока для каждого технологического процесса строго регламентированы и приведены в гл. 3.

Таблица 2.2

Толщины осадков (в мкм), получаемых за 10 минут при различных плотностях тока (в А/дм²) при 100%-м выходе по току

Металл	Плотность тока				
	1	2	3	5	10
Железо(II)	2,207	4,41	6,62	11,03	22,07
Золото(I)	6,33	12,66	19,00	31,65	63,3
Кадмий	4,04	8,08	12,12	20,2	40,4
Медь(I)	4,42	8,84	13,36	22,1	44,2
Медь(II)	2,21	4,48	6,68	11,05	22,1
Никель	2,05	4,10	6,15	10,25	20,5
Олово(II)	5,05	10,10	15,15	25,25	50,5
Олово(IV)	2,53	5,06	7,59	12,65	25,3
Свинец	5,68	11,36	16,04	28,4	56,8
Серебро	6,39	12,78	19,17	31,95	63,9
Хром(VI)	0,75	1,50	2,25	3,75	7,5
Цинк	2,85	5,70	8,55	14,25	28,5

Объемная плотность тока (т.е. величина тока в амперах, деленная на весь объем раствора) не должна превышать определенной величины, чтобы электролит долго сохранял работоспособность. Низкая объемная плотность тока не имеет никаких недостатков, но практически применяется редко, так как нецелесообразно иметь большие объемы ванн при малом объеме работы.

Анодная плотность тока i_a также должна находиться в определенных пределах, главным образом из-за возможности пассивации анодов, а также из-за появления нежелательных побочных анодных процессов

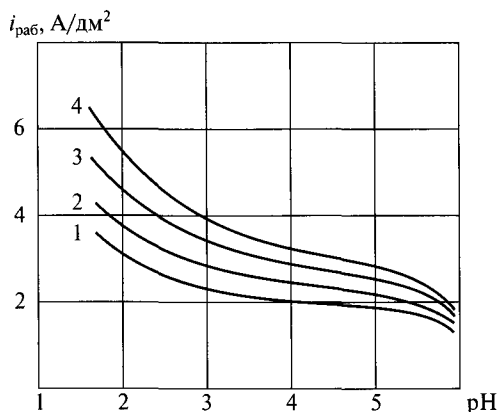


Рис. 2.1. Оптимальные рабочие плотности тока при никелировании из сернокислого раствора. Температура: 1 – 30, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60 °C.

при высокой i_a . Пассивация анодов, или переход их поверхности в пассивное состояние, состоит в образовании на поверхности анода плохо растворимой пленки, которая препятствует его нормальной работе. Обычно анодная плотность тока ниже катодной, т.е. площадь анодов больше суммарной площади покрываемых изделий.

Ток электролиза включают чаще всего после загрузки деталей в раствор. Но иногда необходима **загрузка под током**, например, при осаждении хрома и никеля на медь и ее сплавы, а также на сплавы цинка, при осаждении на сталь и металлы группы железа покрытий из золота, серебра, родия, бронзы. Загрузка под током производится, когда потенциал осаждаемого металла положительнее потенциала основы, и поэтому возможно его контактное осаждение (т.е. выделение без тока за счет обменной химической реакции, как это происходит при погружении стального предмета в раствор медного купороса; такие покрытия плохо сцеплены с поверхностью).

В других случаях, наоборот, загружаемые детали сначала оставляют в растворе без тока (например, при осаждении хрома на никелевый подслои), а при непосредственном осаждении хрома на сталь сначала (на 30 секунд) подается анодный ток. Иногда эта задержка связана просто с необходимостью прогрева детали в растворе.

Часто в начале процесса в течение 0,5–1 минуты подается ток повышенной в 2–4 раза плотности (так называемый **толчок тока**) для улучшения структуры и сцепления покрытия. При этом сразу образуется большое число мелких кристаллов, сцепленных друг с другом и с подложкой. Более длительный толчок тока может быть опасен, так как раствор у катода истощается и может начаться рост шерохова-

тости, вплоть до образования дендритов. Однако в целом это способствует образованию большого количества кристаллических зародышей (см. п. 2.6), что улучшает сцепление и снижает пористость покрытий. Толчок тока используется, например, при осаждении олова, цинка, палладия и черного хрома. В случае осаждения блестящего хрома толчок тока можно использовать и в конце процесса, что позволяет повысить блеск осадка.

Перерыв тока во время электролиза, который может произойти случайно (например, из-за нарушения контактов), в некоторых случаях оказывается недопустимым, особенно при никелировании, так как в этом случае на поверхности покрытия успевает возникнуть пассивная пленка. Эта пленка не препятствует дальнейшему (после перерыва) выделению металла, но по ней впоследствии произойдет расслаивание покрытия. Некоторые металлы без тока просто могут раствориться в электролите, например марганец.

Более сложные электрические режимы, такие как реверсия тока, наложение переменного тока на постоянный, импульсные токи различной формы (см. п. 2.10), до сих пор редко используются в практике из-за сложности их технического осуществления. Однако во многих случаях такие режимы очень полезны и позволяют получать менее шероховатые, более плотные и беспористые покрытия.

2.1.2. Выход по току

Приведенные в табл. 2.2 величины рассчитаны для случая, когда весь электрический ток расходуется только на процесс выделения металла (сплава). Но в реальных процессах наряду с основной электродной реакцией выделения металла на поверхности катода происходят и другие, так называемые **побочные реакции**. Прежде всего к ним относится реакция выделения водорода в результате разряда ионов гидроксония H_3O^+ или молекул воды (так как осаждение металлов обычно выполняется из водных растворов, то параллельно основному процессу может идти электролиз воды). При наличии таких побочных процессов вводится понятие **выхода по току** (ВТ). Выходом по току называют долю электрического заряда, затраченного на образование основного (как говорят, **целевого**) продукта — металла или сплава:

$$\text{ВТ} = Q_m / \Sigma Q = i_m / \Sigma i. \quad (2.4)$$

где Q_m — количество электричества, израсходованное на получение металла; ΣQ — суммарное количество электричества; i_m , Σi — соответствующие плотности тока.

Кроме выделения водорода, к побочным реакциям могут относиться процессы электрохимического восстановления поверхностных

оксидных пленок и органических компонентов раствора, а также **неполное восстановление** ионов металла, например переход трехзарядных ионов железа в двухзарядные.

Для практического нахождения выхода по току катод взвешивают до и после электролиза, т.е. определяют массу осадка, и параллельно этому измеряют количество прошедшего электричества ΣQ (с помощью кулонометра, либо электронного интегратора, либо амперметра и секундомера). ВТ равен отношению реального прироста массы к теоретическому, найденному по закону Фарадея исходя из величины ΣQ .

Количество выделенного водорода можно определить, собирая газ над катодом; однако следует иметь в виду, что часть водорода может включаться в осадок (**наводороживание**), почти не меняя его массы. Такой включенный в осадки водород приходится измерять отдельно с помощью специальных методов, например вакуумной экстракции при повышенных температурах или путем расплавления осадка.

В качестве примера приведем данные о распределении количеств электричества в случае осаждения сплава железо—вольфрам, полученные в ходе одного из экспериментов. Результаты эти таковы: железо — 30%, вольфрам — 15%, водород в виде газа — 15%, водород в осадке — 1%. Поскольку в сумме эти величины не составляют 100%, было высказано предположение, что остальные 39% электричества израсходованы на неполное восстановление ионов железа от Fe(III) до Fe(II). Ясно, что выход по току сплава в данном случае составил 45 или 46%, смотря по тому, включаем мы в его состав соосажденный водород или нет.

Если для какого-либо конкретного процесса ВТ известен заранее, то вычислить толщину осадка можно по дополненному уравнению закона Фарадея, в который включена величина ВТ:

$$h = i_{\tau} K_{\text{лин}} \cdot \text{ВТ}. \quad (2.5)$$

Величины выхода по току различны для различных металлов, причем для одного и того же металла ВТ зависит от типа раствора, из которого ведется осаждение, а также от плотности тока.

В табл. 2.3 приведены усредненные величины ВТ для различных металлов и электролитов (для рабочих условий).

Для оценки толщин осадков, получаемых в реальных условиях, необходимо данные табл. 2.2 умножить на величины ВТ из табл. 2.3.

Необходимо учитывать, что приведенные величины весьма приблизительны, так как ВТ сильно зависит от многих условий. В качестве примера на рис. 2.2 приведены зависимости ВТ от плотности тока для нескольких характерных процессов. Можно видеть, что в некоторых случаях имеет место возрастание выхода по току при увеличении плотности тока, в других — убывание. Если наблюдается снижение ВТ, то это является положительным фактором с точки зрения

Таблица 2.3

Выход по току некоторых металлов (ориентировочные значения)

Металл	Тип электролита	ВТ _к
Железо	хлоридный	0,90
	сульфатный	0,92
	фторборатный	0,95
Золото	цитратный	0,60
	фосфатный	0,95
Кадмий	цианидный	0,90
	сульфатно-аммонийный	0,90
Кобальт	сульфатный	0,88
Медь	серноокислый	1,00
	цианидный	0,75
	пирофосфатный	0,99
Никель	сульфатный	0,96
	сульфаматный	0,98
Олово	станнатный	0,80
	дифосфатный	0,90
	сульфатный	0,95
Палладий	аминохлоридный	0,80
Рений	сульфатно-аммонийный	0,25
Родий	сульфатный	0,70
Свинец	фторборатный	0,99
Серебро	цианидный	0,98
	роданисто-синеродистый	0,99
Сурьма	цитратный	0,94
Хром	хромовокислый	0,18
Цинк	цианидный	0,80
	сульфатный	0,97

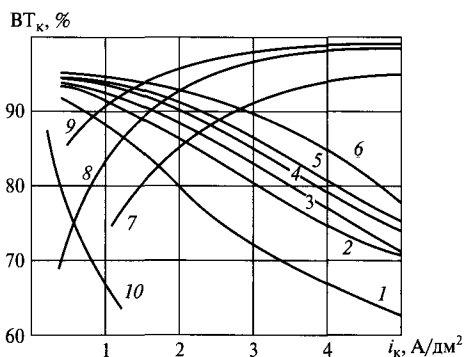


Рис. 2.2. Характер зависимостей выхода по току от плотности тока для различных процессов нанесения гальванопокрытий: 1 — медь из цианидного раствора; 2 — кадмий из цианидного раствора; 3 — медь из пирофосфатного раствора; 4 — олово из станнатного раствора; 5 — сурьма из цитратного раствора; 6 — цинк из цианидного раствора; 7 — железо из сульфатного раствора; 8 — никель из сульфатного раствора; 9 — цинк из сульфатного раствора; 10 — золото из цитратного раствора.

равномерности распределения металла по поверхности (см. п. 2.8.3). На рис. 2.3 приведена зависимость выхода по току от кислотности электролита цинкования. Можно видеть, что в целом интервал изменения $ВТ_k$ довольно велик. В пределах рабочего интервала условий осаждения изменения существенно меньше.

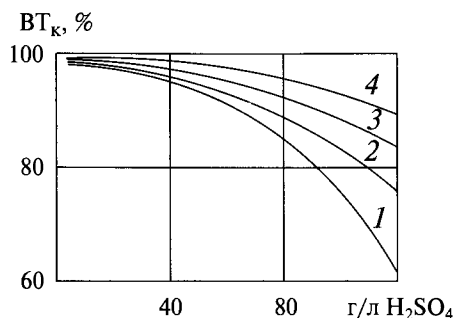


Рис. 2.3. Зависимость выхода цинка по току, при цинковании из сернокислого раствора (60 г/л ионов цинка) от содержания серной кислоты. Плотность тока ($A/дм^2$) 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6.

Теоретический анализ показывает, что более целесообразно представлять данные о $ВТ$ в виде зависимости $\lg [ВТ/(1 - ВТ)]$ от потенциала или плотности тока; такие зависимости ближе к линейным. Однако в большей части литературы приведены зависимости $ВТ$ от i_k .

Поскольку термин «выход по току» может относиться не только к катодному, но и к анодному процессу, то часто для конкретности уточняют, о каком $ВТ$ идет речь, вводя соответственно обозначения $ВТ_k$ и $ВТ_a$.

2.1.3. Электродный потенциал и перенапряжение

Кроме плотности тока, при изучении процессов электроосаждения металлов определяют величину **E электродного потенциала**, при котором производится данный процесс. Потенциал измеряют по отношению к какому-либо «**электроду сравнения**», имеющему постоянный скачок потенциала на границе с раствором, а затем пересчитывают относительно потенциала стандартного водородного электрода. В качестве электрода сравнения чаще всего используют **хлорид-серебряный электрод**, выпускаемый промышленностью и легкодоступный (рис. 2.4). Реально измеренная величина потенциала составляет при этом (в за-

висимости от выделяемого металла, типа электролита, от температуры и плотности тока) от +0,5 до –2,0 В. Точность измерения потенциала обычно составляет 1 мВ (0,001 В). Измерения производят в стандартных электрохимических ячейках, которые входят в комплект специального прибора — **потенциостата**. В настоящее время это чаще имеет место при лабораторных исследованиях, однако некоторые современные технологические процессы уже требуют поддержания постоянного потенциала с помощью потенциостатов достаточно большой мощности.

Для пересчета потенциала, измеренного относительно хлорид-серебряного электрода (ХСЭ), на стандартный водородный электрод необходимо к величине измеренного потенциала прибавить потенциал ХСЭ относительно водородного электрода. Этот потенциал составляет при 20 °С +0,226 В и при повышении температуры постепенно уменьшается до +0,179 В при 80 °С. Потенциалы ХСЭ приведены более подробно в табл. 2.4. Другие электроды сравнения используются сравнительно редко, их потенциалы для справки приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.4

**Потенциалы насыщенного хлорид-серебряного электрода
при разных температурах**

Температура, °С	Потенциал, В	Температура, °С	Потенциал, В
0	0,2366	40	0,2121
5	0,2341	45	0,2083
10	0,2314	50	0,2044
15	0,2286	55	0,2004
20	0,2256	60	0,1963
25	0,2224	70	0,1878
30	0,2192	80	0,1787
35	0,2157	90	0,1695

Таблица 2.5

Потенциалы электродов сравнения при 20 °С

Тип электрода сравнения	Потенциал, В
Нормальный каломельный	0,284
Насыщенный каломельный	0,247
Ртутно-сульфатный	0,619
Оксидно-ртутный	0,098
Хингидронный	0,696

Между скоростью осаждения (т.е. плотностью тока i) и потенциалом E имеется взаимосвязь, которая при установившемся режиме взаимно однозначна (для заданного конкретного процесса). Теория этой взаимосвязи имеет важное значение для гальванотехники и поэтому изложена ниже в п. 2.5. Для экспериментального нахождения зависимости i — E задают с помощью потенциостата различные значения потенциала и измеряют соответствующие им установившиеся значения плотности тока, получая в итоге некоторую функцию, изображаемую графически так, как это показано на рис. 2.5, и называемую **поляризационной кривой** или **вольт-амперной характеристикой** процесса. После быстрого изменения потенциала от одного значения к другому ток устанавливается постепенно, в течение 10—100 секунд.

Такую кривую можно получить и иначе, а именно задавая плотности тока и измеряя соответствующие установившиеся значения потенциала. Первый способ называется **потенциостатическим**, второй — **гальваностатическим**. Гальваностатическая и потенциостатическая кривые обычно несколько отличаются друг от друга, так как в процессе измерений могут происходить изменения состояния поверхности и состава приэлектродного слоя. Подобные измерения проводят и в динамических режимах, т.е. при развертке тока или потенциала с той или иной скоростью, получая соответственно **потенциодинамические** и **гальванодинамические** кривые. Вид этих кривых изменяется при изменении скорости развертки; при достаточно медленной развертке получают кривые, близкие к стационарным (гальвано- и потенциостатическим).

Для получения так называемых **циклических вольт-амперограмм** металл осаждают на индифферентную (электрохимически инертную) подложку, многократно смещая потенциал с постоянной скоростью сначала в катодном, а затем в анодном направлении («треугольная развертка потенциала») и регистрируя плотность тока. На таких кривых выявляются области потен-

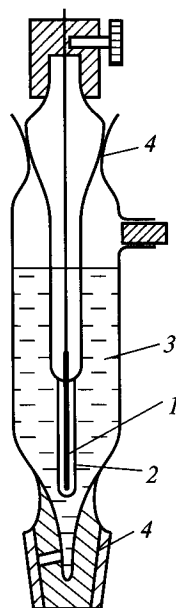


Рис. 2.4. Схема устройства хлорид-серебряного электрода: 1 — серебряная проволока, 2 — хлорид серебра, 3 — раствор KCl, 4 — шлифы.

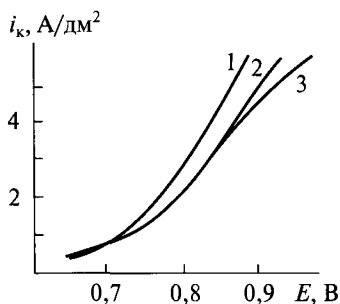


Рис. 2.5. Поляризационные кривые (зависимости плотности тока от потенциала) при осаждении никеля. Температура: 1 — 30 °C, 2,3 — 20 °C, 3 — без перемешивания.

алов катодного выделения металла и его анодного растворения. Особенно полезны кривые такого типа при исследованиях осаждения первых слоев металла на чужеродных подложках.

Итак, задав некоторую конкретную плотность тока, можно измерить соответствующий ей потенциал электрода (или наоборот). При нулевой плотности тока данного процесса регистрируется его **равновесный потенциал**. Стандартные равновесные потенциалы E_0 различных ионно-металлических электродов приведены в табл. 2.6; эти потенциалы соответствуют одномолярным растворам ($C_0 = 1$ моль/л). Равновесные потенциалы (в вольтах) при других концентрациях C находят по формуле Нернста:

$$E_p = E_0 + RT/(nF) \ln C/C_0, \quad (2.6)$$

где R — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К); T — абсолютная температура; n — число электронов, переносимых в катодном процессе. При температуре 20 °С (и переходя к десятичным логарифмам)

$$E_p = E_0 + (0,058/n) \lg C/C_0. \quad (2.7)$$

Таблица 2.6

Стандартные электродные потенциалы ионно-металлических электродов (вольт, относительно стандартного водородного электрода)

Электрод	Потенциал
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	−1,260
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	−1,118
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	−1,09
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	−0,762
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	−0,440
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	−0,430
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	−0,402
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	−0,238
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	−0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	−0,126
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$	−0,036
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,190
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,500

Величина отклонения потенциала под током от равновесной величины для заданной электрохимической реакции носит специальное название **перенапряжения** и имеет общепринятое обозначение η . Обычно величина перенапряжения составляет от нескольких милливольт до 2 В. Перенапряжение тесно связано с характером основных стадий процесса (см. п. 2.4) и во многом определяет структуру получаемого осадка и его свойства; именно в этом и заключается важность измерений электродного потенциала в гальванотехнике. Известно, например, что при высоком η формируются наиболее мелкозернистые, плотные и беспористые осадки, а при увеличении абсолютной величины производной от E по i , или $d\eta/di$ (эта величина носит название **поляризуемости**, или поляризационного сопротивления — см. п. 2.7), улучшается равномерность распределения толщины покрытия по поверхности изделий.

С учетом ВТ плотность тока **целевого процесса** оказывается при том же потенциале более низкой, чем общая плотность тока; умножив измеренные величины i на ВТ, получают величины плотности тока целевого процесса, которые образуют так называемую **парциальную поляризационную кривую** для данного процесса. Очевидно, что для получения такой парциальной кривой нужно знать, наряду с суммарной кривой, также зависимость ВТ от потенциала или от плотности тока.

На рис. 2.5–2.7 показаны типичные поляризационные кривые для выделения некоторых металлов.

Средние величины поляризуемости для ряда процессов приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Поляризуемость при выделении металлов из различных электролитов
(средние значения для рабочей области плотностей тока)

Металл	Тип электролита	Поляризуемость, Ом·см ²
Медь	сульфатный	2,4
	цианидный	12
	пирофосфатный	14
Никель	сульфатный	4,2
Серебро	цианидный	22
	синеродисто-роданидный	8
Олово	станнатный	13
	сульфатный	1,4
Кадмий	сульфатный	2,6
	цианидный	6,0
Цинк	сульфатный	1,6
	цинкатный	9
Железо	сульфатный	1,8

Перенапряжение сильно зависит от условий осаждения — типа раствора, перемешивания, температуры, присутствия добавок. При

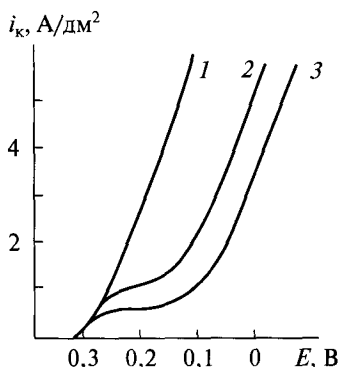


Рис. 2.6. Зависимость потенциал—плотность тока при осаждении меди из сернокислого раствора. Температура 20 °C: 1 — без добавки, 2, 3 — с добавкой тиомочевины, 3 — с перемешиванием.

этом зависимость $i-\eta$ принято трактовать двумя способами. Сравнивая, например, кривые 2 и 3 из рис. 2.5, полученные для одного и того же процесса при разных скоростях перемешивания, можно убедиться, что, с одной стороны, в случае сильного перемешивания скорость процесса, т.е. плотность тока, возрастает при том же перенапряжении. (Интересно, что в присутствии добавок, замедляющих процесс, перемешивание оказывает не ускоряющее, а замедляющее действие, ускоряя доставку ингибитора к поверхности — рис. 2.6.) С другой стороны, можно утверждать, что при той же скорости процесса уменьшается перенапряжение. Оба эти способа трактовки кривых равноценны.

Обычно при теоретическом рассмотрении записывают зависимость плотности тока от потенциала, и тогда первая трактовка оказывается более удобной. Можно сказать, что тот или иной фактор (скажем, перемешивание) способствует ускорению или замедлению процесса. С другой стороны, иногда оказывается

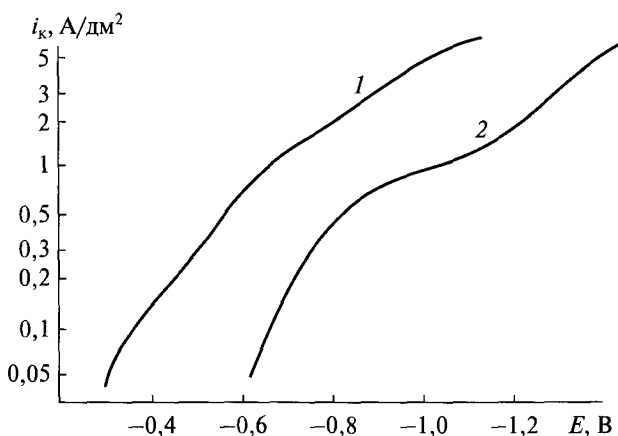


Рис. 2.7. Зависимость потенциал—плотность тока (в полулогарифмических координатах) при осаждении меди из электролитов: 1 — пирофосфатного, 2 — цианидного.

возможным выделить вклад этого фактора в величину перенапряжения. Например, при введении в раствор некоторых добавок (например, блескообразователей) перенапряжение меняется так, как это показано на рис. 2.6. Тогда можно утверждать, что введение добавки повышает перенапряжение в широкой области плотностей тока на определенную величину (в данном случае 120 мВ). Такой подход удобен при рассмотрении роли отдельных стадий электродного процесса (см. п. 2.4). Но этот же самый эффект можно трактовать и как снижение скорости (ингибирование) электроосаждения металла (при постоянном потенциале катода).

2.1.4. Напряжение на ванне.

Электросопротивление раствора

Общее падение напряжения на ванне складывается из величин катодного и анодного перенапряжений, падений напряжения в контактах и омического падения напряжения в растворе (иногда еще и в материале деталей и покрытий). Омическое падение напряжения в электролите U определяется электросопротивлением последнего R и величиной тока I : по закону Ома $U = IR$.

Величина R зависит, в свою очередь, от: а) размеров электролизера, межэлектродного расстояния, конфигурации катода и анода, иначе говоря — геометрии электролизера и б) от удельного электросопротивления раствора ρ . Если величина ρ или обратная ей величина удельной электропроводности κ известна, то R можно найти по одной из приведенных ниже формул. (Следует обратить внимание, что при расчетах твердых проводников предпочитают пользоваться величинами электросопротивлений, а в случае растворов, особенно разбавленных, — проводимостями.)

Для двух плоскопараллельных электродов площадью S при расстоянии между ними l :

$$R \approx \frac{\rho l}{S} = \frac{l}{\kappa S}, \quad (2.8)$$

если электроды перекрывают все сечение электролита или если l много меньше ширины электрода.

Для коаксиальных цилиндрических катода и анода с радиусами r_1 и r_2 и высотой h (безразлично, радиус катода или анода больше):

$$R \approx \frac{1}{2\pi h \kappa} \ln \frac{r_2}{r_1}. \quad (2.9)$$

Для n сферических катодов радиусом r с суммарной площадью поверхности $S = 4\pi r^2 n$, расположенных на расстоянии a от анода большого размера, причем $r \ll a$:

$$R \approx \frac{1}{4\pi n \kappa} = \frac{r}{\kappa S}. \quad (2.10)$$

Наконец, для деталей на подвесках с суммарной площадью поверхности S , находящихся на среднем расстоянии от анода l ,

$$R \approx kl/(\kappa S), \quad (2.11)$$

где k имеет порядок единиц и сильно зависит от типа деталей и их расположения на подвесках.

Рассмотрим теперь более подробно вопрос об удельной электропроводности (или, как часто говорят, проводимости) электролита κ . В табл. 2.8 приведены соответствующие данные (в $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) для стандартных растворов хлорида калия. Эти величины зависят не только от растворенного вещества, но и от температуры и концентрации раствора.

С теоретической точки зрения, удельная электропроводность зависит от концентрации носителей заряда (в данном случае — ионов) и от их подвижностей, т.е. скоростей движения. В случае очень разбавленных растворов удельную электропроводность смесей можно определить как:

$$\kappa_{\text{см}} = \kappa_1 + \kappa_2 + \dots + \kappa_n, \quad (2.12)$$

где κ_i — удельные электропроводности компонентов при тех концентрациях, которые они имеют после смешения. Иными словами, удельные электропроводности складываются, причем это правило распространяется и на более сложные разбавленные смеси.

Таблица 2.8

Удельные электропроводности растворов хлорида калия, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$

Температура, °С	Концентрация КСl, моль/л			
	0,01	0,1	1,0	
15	0,1147	1,048	9,252	
18	0,1225	1,119	9,822	
20	0,1278	1,167	10,207	
25	0,1413	1,288	11,180	
30	0,1552	1,412	—	
Концентрация КСl, масс. %				
	5	10	15	20
18	6,90	13,59	20,20	26,77

Однако вычислить таким способом κ реально используемых в гальванотехнике растворов нельзя, так как при достаточно высоких концентрациях происходит взаимодействие компонентов друг с другом и с молекулами воды. В результате этого проводимость суммы не равна сумме проводимостей.

Поэтому κ реальных растворов проще измерить, чем вычислить. Такие измерения имеют большое значение для процессов нанесения

гальванопокрытий, так как от величины κ зависит как напряжение на ванне, так и равномерность распределения металла по поверхности покрываемых изделий. Предпочитают работать, как правило, с более электропроводными растворами.

Удельные электропроводности разных рабочих растворов находятся в не очень широких пределах. Так, κ сульфатных растворов меднения в зависимости от их состава находятся в пределах (в $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) 15–25, цианидных растворов меднения — 6–16, растворов хромирования — 40–60, растворов никелирования — 3–7, серно-кислых растворов цинкования и кадмирования — 5–10, цианидных растворов цинкования и кадмирования — 8–12. Все эти данные приведены для температуры 20 °С.

Если величина κ электролита измерена при одной температуре, а требуется знать ее при другой, то обычно можно принять, что при повышении температуры на 1 градус κ увеличивается примерно на 2%. Это увеличение довольно сильное, поэтому при измерениях следует строго контролировать температуру. Еще одна причина изменения κ — присутствие в электролите непроводящих мелких частиц или пузырьков газа. Для расчета величины κ в данном случае можно воспользоваться формулой:

$$\kappa = \kappa_0 (1 - \epsilon)^{1,5}, \quad (2.13)$$

где κ_0 — удельная электропроводность чистого раствора; ϵ — объемная доля пузырьков (газонаполнение) или мелких непроводящих частиц.

2.1.5. Измерения удельной электропроводности растворов

Для этих измерений используют специальные («кондуктометрические») ячейки, наиболее простая из которых (с плоскопараллельными электродами) показана на рис. 2.8. Электроды лучше всего изготовить из листовой платины. Ячейка выполняется из химически стойкого стекла, впаи платиновой проволоки герметичны, пластины приварены к впаянным проволокам. Обратную сторону пластин иногда вплавляют в стекло. Пластины не обязательно перекрывают все сечение трубки.

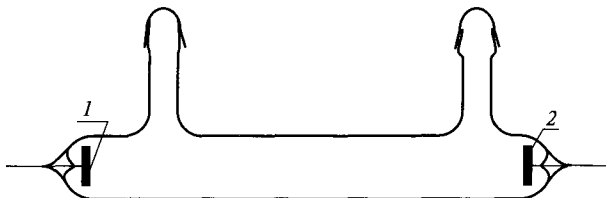


Рис. 2.8. Схема ячейки для измерений электропроводности электролитов: 1, 2 — электроды из платинированной платины.

Рабочую поверхность электродов покрывают платиновой чернью из раствора, рецептура которого и условия осаждения приведены в гл. 3. При хранении ячейки в нее заливают дистиллированную воду.

Для того чтобы измерить удельную проводимость какого-либо раствора, сначала определяют так называемую константу ячейки. Для этого измеряют электрическое сопротивление ячейки R_0 , заполненной стандартным раствором хлорида калия, т.е. раствором с хорошо известной удельной электропроводностью κ .

Измерения выполняют в хорошо термостатируемой ячейке на переменном токе частотой $\omega = 1\text{--}5$ кГц с использованием измерительного моста. При необходимости высокой точности измерения производят в широком диапазоне частот (0,5–10 кГц) и производят экстраполяцию на бесконечно большую частоту в координатах $(1/\omega) - R$.

Константа ячейки определяется как $K = R_0\kappa$, имеет размерность см^{-1} и приблизительно равна отношению расстояния между электродами к площади поперечного сечения. Константу ячейки лучше определить в стандартных растворах разных концентраций, и в расчетах использовать ту из них, которая получена в растворе с наиболее близкой удельной электропроводностью.

Далее, аналогичное измерение R выполняют, поместив в ячейку изучаемый раствор с неизвестной (искомой) величиной κ . Эту искомую величину определяют как $\kappa = K/R$.

В случае сильно разбавленных растворов (обычно при $\kappa < 0,001 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) желательно отдельно определить таким же способом удельную проводимость воды, на которой готовили растворы, и учесть эту величину в дальнейших расчетах, считая, что проводимость воды аддитивно складывается с проводимостью раствора.

2.2. Температурные и прочие условия электроосаждения

Осаждение гальванопокрытий обычно производится из водных растворов, поэтому **рабочий температурный интервал** составляет, как правило, от 15 до 70 °С. В некоторых случаях (например, при химикокаталитическом осаждении) применяются температуры почти до 100 °С. Повышение температуры приводит к некоторым положительным эффектам: повышается растворимость большинства компонентов, снижается пассивация анодов, возрастает электрическая проводимость раствора. Однако при высоких температурах резко ускоряется испарение электролитов, ускоряются коррозионные процессы, усложняется эксплуатация ванн, перестают эффективно работать поверхностно-активные добавки, осадки становятся крупнозернистыми и шероховатыми. С другой стороны, снижение температуры приводит к необходимости уменьшения рабочей плотности тока, т.е. к замед-

лению процесса. Кроме того, из холодных растворов часто осаждаются очень напряженные покрытия, склонные к растрескиванию. Таким образом, температура должна быть оптимизирована.

В целом, роль температуры может в каждом конкретном случае оказаться разной, поэтому каждый раствор имеет свою оптимальную рабочую температуру, отклонения от которой нежелательны. Эти температурные режимы в гл. 3 указаны для каждого электролита. Иногда требуется поддерживать температуру с точностью до 1–2 градусов, но чаще отклонение на 3–5 градусов является допустимым и может быть скомпенсировано незначительным изменением плотности тока (уменьшением i при снижении температуры и наоборот).

В целом, следует учитывать, что скорость процессов переноса вещества увеличивается при увеличении температуры на 1 °C примерно на 2%, а скорость химических и электрохимических реакций — примерно на 10%.

При лабораторных исследованиях также обычно достаточно поддерживать температуру с точностью до 1 °C, однако в некоторых случаях желательно более жесткое термостатирование.

Перемешивание раствора является желательным в большинстве случаев (хотя и не во всех: иногда оно может нарушить образуемый на поверхности катода тонкий слой, из которого формируется покрытие). Кроме того, применение перемешивания обычно приводит к необходимости непрерывной или периодической фильтрации раствора. Перемешивают раствор либо механическими мешалками, либо путем качания катодных штанг (вверх—вниз), либо сжатым воздухом. Последний способ можно использовать не всегда, так как кислород воздуха и углекислый газ могут взаимодействовать с компонентами электролита.

Перемешивание позволяет сильно повысить рабочую плотность тока благодаря уменьшению **толщины диффузионного слоя** δ (см. п. 2.4.4). Если при естественной конвекции величина δ составляет 0,03–0,05 см (в зависимости от плотности и вязкости раствора), то при перемешивании величина δ уменьшается до 0,001 см (10 мкм).

Полезным является ультразвуковое перемешивание, которое обычно производят в докавитационном режиме при интенсивности до 3 Вт/см², а иногда и в режиме кавитации. При этом толщина диффузионного слоя уменьшается примерно до 2–4 мкм, что позволяет существенно интенсифицировать процесс осаждения. Особенно успешно используется ультразвуковое воздействие при нанесении покрытий на алюминий и титан.

Перемешиванию способствует и **выделяющийся на катоде водород**. Толщина диффузионного слоя изменяется в зависимости от парциального тока выделения водорода i_H приблизительно в соотношении:

$$\delta \approx k \cdot (i_H)^{-1/2}, \quad (2.14)$$

где $k \approx 4$ –6, если δ измеряется в мкм, а i_H — в А/см².

Водород выделяется в тех случаях, когда при электроосаждении достигается достаточно отрицательный потенциал (заметно отрицательнее потенциала водородного электрода, т.е. нулевого потенциала).

Зависимость скорости выделения водорода от потенциала электрода хорошо описывается уравнением Тафеля (см. также п. 2.4.4):

$$E = -2,3RT/(\alpha F) \lg i_0 + 2,3RT/(\alpha F) \lg |i_k|, \text{ или } E = a + b \lg |i_k|. \quad (2.15)$$

Величина E в данном случае совпадает с перенапряжением выделения водорода η_{H} (на данном металле при данной парциальной плотности тока), так как его равновесный потенциал равен нулю.

В табл. 2.9 приведены параметры a , b , i_0 и α для выделения водорода на разных металлах. Эти величины зависят от состава раствора, поэтому имеется некоторый разброс данных. Кроме того, на только что осажденном слое металла эти величины могут отличаться от приведенных в таблице величин за счет иной структуры поверхности. Коэффициенты b практически для всех металлов близки к 0,12, в то время как коэффициенты a сильно различаются в связи с различием величин i_0 (токов обмена).

Таблица 2.9

Константы, характеризующие процесс выделения водорода на различных металлах из 1н раствора серной кислоты

Металл	Символ	a	b	$-\lg i_0, \text{ А/см}^2$	α
Висмут	Bi	1,01	0,102	7,9	0,50
Вольфрам	W	0,64	0,100	6,4	0,58
Железо	Fe	0,66	0,118	5,6	0,49
Золото	Au	0,71	0,109	6,5	0,53
Индий	In	1,17	0,105	11,1	0,55
Кадмий	Cd	1,39	0,120	11,6	0,48
Кобальт	Co	0,64	0,120	5,3	0,48
Медь	Cu	0,80	0,115	7,0	0,50
Молибден	Mo	0,77	0,105	7,3	0,55
Никель	Ni	0,53	0,116	4,6	0,50
Олово	Sn	1,18	0,118	10,0	0,49
Палладий	Pd	0,39	0,126	3,1	0,46
Платина	Pt	0,10	0,130	0,8	0,45
Рений	Re	0,42	0,140	30	0,41
Ртуть	Hg	1,42	0,113	12,6	0,51
Свинец	Pb	1,56	0,110	14,2	0,53
Серебро	Ag	0,92	0,116	7,9	0,50
Цинк	Zn	1,24	0,118	10,5	0,49

Таким образом, если известен потенциал, при котором выделяется металл, то уравнение (2.15) позволяет определить плотность тока выделения водорода в тех же условиях.

Если речь идет о начальном периоде выделения металла, то водород выделяется на металле основы, например на стали. При низком перенапряжении водорода на основе вначале будет выделяться в основном водород, и только после осаждения тонкого слоя покрытия водород начнет выделяться на металле покрытия, и скорость его выделения уменьшится (если перенапряжение водорода на покрытии выше, чем на основе, как это имеет место, например, при цинковании стали).

С процессом выделения водорода связано и нежелательное явление **наводороживания основы**. Механизм этого процесса может быть разным: водород может а) выделяться на поверхности основы в порах тонкого покрытия, б) диффундировать в основу через покрытие и в) образовывать в первый период осаждения пересыщенный раствор в первом тонком слое осадка и затем постепенно диффундировать в основу. Более подробно этот вопрос освещен в гл. 4.

Характер зависимости выхода металла по току от плотности тока (рис. 2.2) определяется тем, какой из процессов — выделение металла или водорода — сильнее возрастает при увеличении отрицательного потенциала. Если выделение металла ускоряется быстрее, то $ВТ_k$ с плотностью тока растёт, и наоборот.

В кислых растворах скорость выделения водорода особенно высока при низких рН. В щелочных растворах зависимость от рН много слабее, так как водород в них выделяется не из ионов водорода (точнее, гидроксония), а из молекул воды или из недиссоциированных молекул органической кислоты.

Материал основы (или подслоя), на который наносится покрытие, оказывает свое влияние в начальный период осаждения, хотя иногда это влияние прослеживается вплоть до толщины 10 мкм и более. Если поверхность подвергнута механической обработке (особенно полировке), то влияние основы минимально, если же производилось химическое травление, то максимально.

При утолщении покрытия обычно меняется размер зерен D , причем вначале он может быть как намного меньше, так и намного больше, чем установившаяся величина при большой толщине (т.е. характерная для заданных условий электроосаждения). Величина D с толщиной меняется приблизительно в соответствии с эмпирической формулой:

$$D(h) \approx D_0 + ah/(b + h) \quad (2.16)$$

(в других случаях $D(h) \approx a + b \lg h$),

где h — толщина; D_0 — начальный размер зерен; a и b — эмпирические константы, зависящие от условий осаждения, причем может быть как

$a < 0$, так и $a > 0$. Одновременно меняется и твердость, причем если зерна уменьшаются, то твердость возрастает, и наоборот. Этот вопрос также рассмотрен в гл. 4.

От материала основы зависит как процесс осаждения, так и характер необходимой предварительной подготовки поверхности. Так, при травлении высокоуглеродистых сталей образуется много шлама, который содержит цементит, плохо растворимый в кислотах. Никель, хром и кремний, содержащиеся в коррозионностойких сталях, благоприятствуют пассивации поверхности, также затрудняя подготовку перед осаждением. Это же относится и к кремнию, содержащемуся в некоторых бронзах. Бронзы, содержащие бериллий, обычно требуют нанесения на них медного подслоя.

Особой подготовки поверхности перед нанесением покрытия требуют цинк и его сплавы, сплавы на основе титана, сплавы на основе алюминия. Ряд сплавов на основе никеля (хромель, алюмель и другие), содержащие хром, алюминий и кремний, а также некоторые сплавы железа (ковар, инвар) также требуют специфических приемов подготовки поверхности.

Выполнен ряд экспериментов по нанесению гальванопокрытий в магнитном поле, однако дальше лабораторных опытов эти исследования пока не идут.

В последние годы быстро расширяется применение электролитов, содержащих мелкие твердые частицы, которые включаются в состав покрытий. Этот вопрос специально рассмотрен в п. 2.13 (**композиционные покрытия**).

В число условий осаждения включают также величину **pH (кислотности)** электролита; однако это уже фактически относится к составу раствора и рассматривается в следующем разделе.

2.3. Составы растворов для электроосаждения металлов и сплавов

2.3.1. Основные компоненты

Покрытие можно получить на катоде просто из раствора какого-либо растворимого соединения, содержащего осаждаемый металл. В растворе он находится в виде простого катиона (чаще всего), аниона или в составе комплекса (который может как быть незаряженным, так и иметь положительный или отрицательный заряд). Так, медь в сернокислых растворах содержится в виде гидратированных катионов Cu^{2+} и (в значительно меньшей концентрации) Cu^+ , никель в ацетатных растворах — в виде анионов $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^-$, серебро в цианидных

растворах — в виде ионов $\text{Ag}(\text{CN})_x$, где x составляет от 1 до 3. В гл. 3 для некоторых процессов указаны типы ионов и химические уравнения электродных процессов.

Однако такие однокомпонентные электролиты очень редко позволяют получить покрытия нужного качества: из них часто выделяются металлы в виде порошков или дендритов. Поэтому применяемые на практике растворы содержат еще несколько компонентов, каждый из которых вводится с какой-то целью и играет в процессе осаждения определенную роль, а иногда и несколько ролей.

Неорганические кислоты, щелочи и соли щелочных металлов добавляют в растворы главным образом с целью повышения электропроводности (или, что то же, для уменьшения электросопротивления). Это позволяет улучшить равномерность распределения металла по поверхности и, кроме того, понизить напряжение на ванне, т.е. сэкономить электроэнергию. В целом вопрос об электропроводности более подробно рассмотрен выше в п. 2.1.4—2.1.5.

Наряду с этим кислоты и щелочи служат для доведения кислотности раствора до необходимой величины (обычно в рецептуре растворов, наряду с концентрациями компонентов, приводят и рабочую величину рН).

Величину рН измеряют с помощью какого-либо промышленного рН-метра, причем достаточной точностью измерений является 0,1 единицы рН. Важно только, чтобы прибор был откалиброван по специальным буферным растворам в соответствии с прилагаемыми к нему инструкциями. Измерения рН с помощью индикаторной бумаги (меняющей цвет в зависимости от рН) иногда допустимы как вспомогательный метод контроля, но непригодны, например, в случае окрашенных растворов. Кроме того, их точность, как правило, недостаточна.

При измерениях рН используют главным образом **стеклянные электроды**. Поскольку электросопротивление стекла велико, в таких электродах применяют очень тонкие мембраны (толщина стенки менее 0,1 мм) из специального стекла, содержащего ионы натрия. Когда такое стекло «вымачивается» в водном растворе, то часть этих ионов вымывается из поверхностного слоя стекла и замещается ионами водорода. Эти ионы довольно быстро приходят в равновесие с ионами водорода в изучаемом растворе, когда в него помещают подготовленный стеклянный электрод. При этом на электроде устанавливается разность потенциалов, которая сильно зависит от рН раствора, но почти не зависит от наличия других веществ. Эту разность потенциалов и измеряет прибор, который градуируют сразу не в вольтах, а в единицах рН. Сходным образом устроены и так называемые **ионно-селективные электроды**, позволяющие найти концентрации различных ионов в растворе.

Кислотность должна сохраняться постоянной во время эксплуатации ванны. Для сохранения электролитами стабильной кислотности на нужном уровне в них вводят **буферирующие вещества**. Типичным примером такого вещества является борная кислота, которую обычно добавляют в растворы никелирования.

Главным образом буферирование необходимо в тех случаях, когда на катоде вместе с металлом выделяется водород. Выделение водорода приводит к обеднению прикатодного слоя по ионам H^+ , в результате чего эта область раствора подщелачивается и может произойти выпадение нерастворимых гидроксидов, которые, попав в покрытие, ухудшают его свойства. Величина рН прикатодного слоя (обозначается как pH_s) может превышать рН основной массы электролита на 1 и более. Разработаны несколько методов измерения pH_s , используемых в научных исследованиях. Их изложение выходит за рамки данной книги.

Указанные в этом разделе виды дополнительно вводимых веществ не считают **добавками**, а относят к основным компонентам растворов, поскольку в их отсутствие сколько-нибудь длительный и эффективный процесс осаждения металла вообще невозможен. К добавкам, или вспомогательным веществам, обычно относят те, которые в том или ином отношении могут улучшить либо протекание процесса выделения металла, либо сам осадок, хотя и в отсутствие этих веществ процесс и осадок считаются удовлетворительными.

Характер процесса и свойства покрытия зависят и от концентрации основных разряжающихся ионов. В разбавленных растворах образуются более мелкокристаллические покрытия, но в них скорость процесса более низка. Поэтому оптимальная концентрация ионов-реагентов выбирается с учетом всех этих факторов.

2.3.2. Вспомогательные вещества (добавки)

В качестве примера добавок можно привести **смачиватели**. Выделяющийся одновременно с металлом водород нередко приводит к так называемому **питтингу** (образованию точечных язвочек в местах, где к поверхности прикрепляются пузырьки водорода). Для подавления этого явления в растворы добавляют смачиватели, которые облегчают отделение пузырьков.

Еще одним примером являются специальные **поверхностно-активные добавки**, которые содержатся почти во всех современных ваннах для электроосаждения металлов и сплавов. В этом качестве применяются специализированные композиции, индивидуальные для каждого процесса и выпускаемые обычно под фирменными названиями. Каждая такая добавка обычно содержит специально подобранную смесь нескольких веществ, которая способствует получению

блестящих выровненных покрытий (под **выравниванием** имеется в виду заращивание дефектов типа мелких царапин). Эти добавки нередко способствуют и большей твердости покрытий (в результате их включения в осадок). Многие из добавок являются ингибиторами процесса выделения металла.

Таким образом, сам термин «добавки» охватывает очень широкий спектр веществ, которые могут воздействовать на процесс самыми разнообразными способами. Тем не менее обычно добавки относят к одной из пяти основных групп: а) вещества, способствующие измельчению зерен, т.е. увеличению скорости образования кристаллических зародышей; б) вещества, препятствующие образованию дендритов, т.е. блокирующие наиболее активно растущие места поверхности в результате избирательной адсорбции на них; в) **выравнивающие агенты**, которые снижают скорость осаждения на выступах поверхности сильнее, чем на впадинах, в результате чего поверхность постепенно сглаживается; г) **блескообразователи** — вещества, модифицирующие морфологию поверхности так, что она становится зеркально-блестящей; д) **смачиватели**, способствующие более эффективному удалению пузырьков водорода.

Однако каждое из этих веществ может выполнять и несколько функций и, кроме того, воздействовать на свойства осадков в результате включения в их состав или изменения их структуры. В целом добавки и вспомогательные вещества позволяют:

- 1) подавить дендритообразование;
- 2) уменьшить размер зерен осадка (т.е. способствуют получению мелкозернистого осадка);
- 3) получить блестящие осадки непосредственно при осаждении (без последующей механической полировки);
- 4) поддерживать постоянную величину кислотности вблизи катода;
- 5) расширить рабочий интервал плотностей тока и/или увеличить выход по току;
- 6) увеличить твердость, прочность или пластичность осадка, снизить величину внутренних напряжений, улучшить паяемость, т.е. изменить в желательном направлении физико-механические свойства осадка;
- 7) подавить образование питтинга, т.е. точечных язв на поверхности, вызванных локальным выделением пузырьков водорода;
- 8) получить эффект выравнивания поверхности, т.е. повышение класса шероховатости после нанесения покрытия;
- 9) увеличить рассеивающую или кроющую способность электролита;
- 10) снизить величину внутренних напряжений в осадке;
- 11) активировать работу (растворение) анода.

Возможны и другие, специфические случаи, когда оказывается полезным введение тех или иных добавок или вспомогательных веществ.

Концентрация добавок чаще всего находится в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} моль/л, хотя установлено, что некоторые вещества могут оказывать влияние на процесс и при значительно меньших концентрациях. Такие вещества обычно очень сильно адсорбируются на поверхности во время осаждения, и, таким образом, их поверхностная концентрация может быть сравнительно высокой при малой объемной концентрации. Концентрация добавки играет столь же важную роль, как и ее химическая индивидуальность, поэтому при длительной работе электролита необходима периодическая корректировка его состава по добавке, так как большинство добавок с той или иной скоростью расходуются, включаясь в осадки либо подвергаясь электрохимическим (или химическим) превращениям. Конкретные добавки для различных электролитов приведены в гл. 3 наряду с описанием технологических процессов.

2.4. Стадии электрохимических процессов

2.4.1. Общая характеристика стадийности

Каждая частица, участвующая в осаждении, последовательно проходит четыре основные стадии:

- 1) **перенос** из глубины раствора к поверхности электрода;
- 2) **химическая реакция** превращения гидратированного или комплексного иона в ион-реагент (т.е. дегидратация иона или отщепление части лигандов);
- 3) **электрохимический процесс**, т.е. перенос заряда через границу металла и раствора. Этот процесс может быть осложнен явлениями адсорбции;
- 4) **кристаллизация** — образование зародышей и рост новой фазы.

Между стадиями 3 и 4 может иметь место и стадия **поверхностной диффузии**, если процесс переноса заряда имеет место не в той же точке поверхности, где данная частица встраивается в кристаллическую решетку.

У каждой стадии имеется некоторая скорость прямого процесса и скорость обратного процесса, а **наблюдаемая скорость стадии равна разности скоростей прямого и обратного процессов**. При установившемся режиме такие разности одинаковы для всех стадий, но сами скорости прямых или обратных процессов различны. Те стадии, для которых скорость прямого процесса сильно превышает скорость обратного, называются замедленными, или **лимитирующими**. Напротив, те стадии, у которых скорости прямого и обратного процессов

близки (хотя их разность такая же, как у других стадий!), называют **равновесными**. Скорость любой стадии обычно выражают в единицах плотности тока, т.е. А/см². Ниже рассмотрены особенности указанных стадий.

2.4.2. Стадия переноса вещества

Концентрация ионов-реагентов в непосредственной близости к электроду отличается от их концентрации в объеме, так как скорость доставки из объема к поверхности, где происходит разряд, ограничена. Типичный профиль концентрации ионов-реагентов вблизи катода показан на рис. 2.9. Здесь δ — **толщина диффузионного слоя**. В этом слое и наблюдается изменение концентрации. Доставленные к поверхности ионы разряжаются с получением металла, и скорость этого разряда есть плотность тока. При установившемся режиме скорость доставки (путем **диффузии**) равна скорости расхода. Если концентрацию ионов-реагентов в глубине электролита обозначить через C_0 , а у поверхности электрода — через C_s , то диффузионный поток этих ионов к поверхности равен (в пересчете на плотность тока):

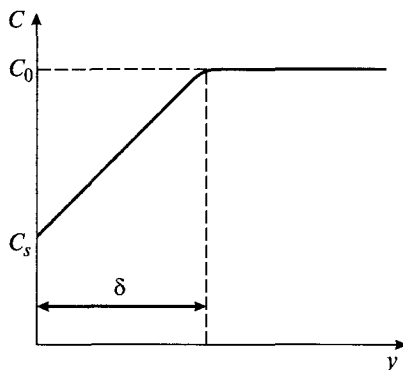


Рис. 2.9. Типичный профиль концентрации ионов-реагентов вблизи электрода. Концентрация ионов C_0 — в объеме, C_s — у поверхности; δ — толщина диффузионного слоя.

$$i/nF = (D/\delta)(C_0 - C_s), \quad (2.17)$$

где D — коэффициент диффузии ионов-реагентов, n — число электронов, переносимых через границу электрод/раствор при образовании одного атома металла. Величины коэффициентов диффузии большинства катионов при температурах 20–25 °С составляют $(0,6–0,7) \cdot 10^{-5}$ см²/с. Очевидно, что чем меньше толщина диффузионного слоя δ (т.е. чем интенсивнее перемешивание), тем большую плотность тока может обеспечить диффузия. Толщина δ зависит от многих факторов (от вязкости и плотности раствора, гидродинамических условий, геометрии электрода и др.), но при естественной конвекции в водных растворах обычно близка к 0,03–0,05 см. Интенсивное перемешивание снижает эту величину до 10 мкм (ультразвуковое перемешивание — даже до 2–4 мкм). Поскольку величина коэффициента диффузии ионов в водных растворах имеет порядок 10^{-5} см²/с, то для

коэффициента массопередачи M в условиях интенсивного перемешивания получается $M = D_{\text{эфф}}/\delta \approx 0,01$ см/с. В исследовательской практике широко применяется **вращающийся дисковый электрод** (рис. 2.10), для которого толщина диффузионного слоя постоянна по всей поверхности и равна (по В. Г. Левичу):

$$\delta \approx 1,6 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (2.18)$$

где ν — коэффициент динамической вязкости раствора; ω — угловая скорость вращения электрода (в радианах в секунду). На практике применяются угловые скорости от 2 до 150, чему в водных растворах соответствуют толщины диффузионных слоев от 40 до 5 мкм. Для **вращающегося цилиндрического электрода** (рис. 2.11):

$$\delta \approx 15 D^{0,35} \nu^{0,35} \omega^{-0,7} r^{-0,4}, \quad (2.18a)$$

где r — радиус электрода.

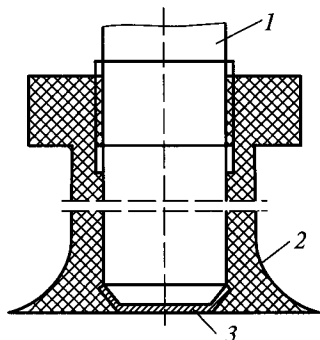


Рис. 2.10. Схема устройства вращающегося дискового электрода (ВДЭ): 1 — вращающийся вал, 2 — изоляция, 3 — рабочий электрод.

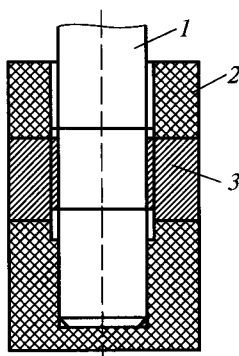


Рис. 2.11. Схема устройства вращающегося цилиндрического электрода: 1 — вращающийся вал, 2 — изоляция, 3 — рабочая поверхность.

Толщина диффузионного слоя, устанавливающаяся в условиях выделения газа, дается уравнением (2.14).

В случае большого избытка ионов фона соотношение (2.17) является почти точным, однако если ионы-реагенты являются одновременно и основными переносчиками тока, то оно перестает соблюдаться и необходимо учитывать **миграционный перенос**.

Миграционный перенос описывается уравнением:

$$i = DCnzF^2/(RT) d\varphi/dx, \quad (2.19)$$

которое показывает, что скорость этого переноса пропорциональна напряженности поля $d\varphi/dx$ и заряду переносимой частицы z . Если на

катоде разряжается анион, то его перенос электрическим полем происходит в противоположном от катода направлении, т.е. в этом случае миграция тормозит диффузионный перенос. При обычном разряде катионов миграционный перенос добавляется к диффузионному.

Конвективный перенос описывается уравнением:

$$i = nFCv, \quad (2.20)$$

смысл которого сводится к тому, что перенос ионов-реагентов происходит вместе с потоком всего раствора (v — скорость этого потока). В основном конвекция оказывает влияние на перенос ионов за счет изменений толщины диффузионного слоя.

С довольно хорошим приближением уравнением (2.17) можно пользоваться и в общем случае, причем конвекция учитывается через величину толщины диффузионного слоя δ , а миграция — через эффективную величину коэффициента диффузии $D_{\text{эфф}}$, учитывающую ускорение или замедление диффузионного переноса в результате действия электрического поля на движение ионов-реагентов: при этом в уравнении (2.17) нужно просто заменить D на $D_{\text{эфф}}$.

При $C_s \rightarrow 0$ согласно уравнению (2.17) плотность тока стремится к максимально возможной величине $i_{\text{пр}}$, равной:

$$i_{\text{пр}} = nFDC_0/\delta \quad (2.21)$$

и называемой **предельным диффузионным током**. При такой или более высокой плотности тока концентрация ионов-реагентов вблизи электрода действительно довольно быстро снижается практически до нуля, в результате чего вместо компактных покрытий образуются дендриты или порошкообразные осадки. Поэтому для получения гальванопокрытий обычно применяют плотности тока в 2–3 раза более низкие.

2.4.3. Стадия химической реакции

Химическая реакция в случае выделения металлов обычно заключается в частичной или полной потере ионом гидратной оболочки и лигандов при его приближении к поверхности электрода. Если эта реакция достаточно медленна, то она приводит к снижению приэлектродной концентрации ионов-реагентов, как и в случае диффузионного подвода частиц к электроду.

Теоретическое рассмотрение замедленной химической стадии для реакции первого порядка с константой скорости k приводит к следующему результату:

$$i = nFC_0(kD)^{1/2}(1 - C_s/C_0). \quad (2.22)$$

Это выражение показывает, что если имеется химическая стадия, то поверхностная концентрация частиц понижена, а при $C_s > 0$ на-

блюдается так называемый кинетический предельный ток i_{kin} . Этот ток, в отличие от предельного диффузионного (рассмотренного в предыдущем параграфе), не зависит от условий перемешивания (так как в уравнение не входит толщина диффузионного слоя), но зависит от константы скорости химической стадии k :

$$i_{\text{kin}} = nFC_0(kD)^{1/2}. \quad (2.23)$$

2.4.4. Стадия переноса заряда

Скорость переноса заряда через границу раздела металл—электролит зависит в первую очередь от скачка потенциала на этой границе.

Связь между плотностью тока и скачком потенциала описывается уравнением Фольмера, которое в случае ионно-металлического электрода принимает вид:

$$i = i_0 [\exp(\alpha n F \eta / (RT)) - \exp((\alpha - 1) n F \eta / (RT))]. \quad (2.24)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная (8,31 кДж/моль · К), T — абсолютная температура, n — число электронов, переносимых при разряде одного атома металла, F — число Фарадея, α — коэффициент переноса, составляющий обычно 0,3–0,7, i_0 — так называемая плотность тока обмена. Плотности токов обмена сильно различаются для разных металлов и типов электролитов. Некоторые из них измерены, и эти данные частично приведены в табл. 2.10. Необходимо учитывать, что в случае выделения твердого металла на твердом кристаллическом электроде величина i_0 пропорциональна количеству активных центров на поверхности катода, которыми в основном являются изломы (так называемые кинки) на ступенях роста (рис. 2.12). Имеет место зависимость*:

$$i_0 = C_k ne / \tau_0, \quad (2.25)$$

где C_k — концентрация активных центров (см⁻²); ne — заряд, переносимый при выделении одного атома металла; τ_0 — время жизни атома в изломе. Поэтому плотность тока обмена зависит от структуры поверхности: чем она более гладкая, тем ниже i_0 . Величины τ_0 , вычисленные для некоторых металлов, также приведены в табл. 2.10. Концентрации изломов в реальных условиях изменяются от 10⁴ до 10¹⁵ см⁻².

Первое слагаемое в выражении (2.24) представляет собой плотность тока прямого процесса (т.е. выделения металла), которая возрастает при смещении потенциала в отрицательном направлении; второе слагаемое — это плотность тока обратного процесса (т.е. растворения металла), происходящего одновременно на той же поверхности. Эта

* W. Plieth, J. Solid State Electrochem., 2004, 8:338–345.

последняя скорость, наоборот, уменьшается. При **равновесном потенциале** обе скорости одинаковы и равны i_0 . Это значит, что на электроде, находящемся в растворе собственных (т.е. одноименных с ним) ионов, в отсутствие тока одновременно и выделяется металл, и происходит его растворение, причем скорости этих процессов равны. При достаточном удалении от равновесного потенциала в катодную сторону растворение становится очень медленным, и вторым слагаемым можно пренебречь. Тогда уравнение (2.24) переходит в **уравнение Тафеля**:

$$\eta = a + b \lg |i|, \quad (2.26)$$

аналогичное такому же уравнению для выделения водорода.

Таблица 2.10

Плотности токов обмена, коэффициенты переноса процессов разряда ионов металлов (из простых сульфатных растворов) и вычисленные времена жизни атома в изломе

Металл	$-\lg i_0$ (А/см ²)	τ_0 , сек	α
Висмут	2,3		0,62
Железо	6,7	$7 \cdot 10^{-2}$	0,50
Золото		$7 \cdot 10^{-3}$	
Медь	2,6	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,42
Кадмий	1,7	$1,3 \cdot 10^{-9}$	
Кобальт	7,1		0,45
Никель	7,0	$4,4 \cdot 10^{-1}$	0,50
Олово	1,9		
Платина	6,0	47	0,40
Свинец	1,2	$2,4 \cdot 10^{-7}$	0,8
Серебро	1,0	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,53
Цинк	2,4	$3,8 \cdot 10^{-9}$	0,50

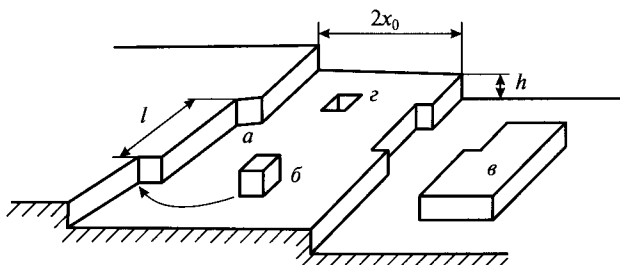


Рис. 2.12. Схема строения поверхности электрода: a — излом, $б$ — атом на поверхности (ад-атом или ад-ион), $в$ — двумерный зародыш, z — поверхностная вакансия, l — расстояние между изломами, $2x_0$ — расстояние между ступенями (ширина террасы).

Действительно, очень часто существует область потенциалов, в которой логарифм плотности тока пропорционален перенапряжению (так называемая **тафелевская область**).

Вывод уравнения Фольмера (так называемая теория замедленного разряда) основывается на обычных уравнениях химической кинетики, дополненных соотношением Бренстеда, которое связывает изменение энергии активации с изменением теплоты реакции. В отличие от обычных химических реакций, скорость электродного процесса зависит не только от температуры (а также наличия катализаторов или ингибиторов), но и от электродного потенциала. В приведенном простейшем виде уравнение не учитывает так называемых двойнослойных эффектов, однако в реальных процессах электроосаждения они проявляются довольно редко.

Особый случай представляет собой стадийный перенос заряда. В электрохимических процессах редко одновременно переносятся несколько электронов. Поэтому в реальных случаях выделения металла из двухзарядных или трехзарядных ионов плотность тока теоретически зависит от большего числа параметров, в число которых входят токи обмена и коэффициенты переноса для первого, второго и третьего электронов. Практически же одна из стадий переноса заряда оказывается особенно медленной, и тогда она и определяет суммарную скорость процесса. В этом случае, как и при одностадийном разряде, имеет место уравнение Тафеля, но тафелевский наклон оказывается иным. Так, для двустадийного процесса с замедленной первой стадией он равен $2,3RT/[(\alpha + 1)nF]$.

2.4.5. Адсорбционные явления

В результате адсорбции поверхностно-активных веществ, в том числе специально вводимых добавок, электрохимический процесс обычно замедляется (**ингибируется**).

Такое ингибирование имеет довольно сложную природу. Часть рабочей поверхности просто экранируется адсорбированными частицами, в результате чего при том же потенциале, который был задан в отсутствие адсорбата, реальная плотность тока будет ниже (что равносильно смещению поляризационной кривой в отрицательном направлении, как это видно из рис. 2.13). Одновременно присутствие адсорбата приводит к возникновению дополнительного потенциального барьера для разряжающихся частиц и к изменению распределения потенциала в двойном слое. В большинстве случаев влияние адсорбции ПАВ можно описать следующим образом:

$$i_{\theta} = i_{\theta=0}(1 - \theta)^r \exp(-s\theta). \quad (2.27)$$

Здесь i_θ и $i_{\theta=0}$ — соответственно плотности тока в отсутствие и в присутствии ПАВ, θ — степень заполнения поверхности электрода адсорбтом, r и s — параметры адсорбции, описывающие взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью, друг с другом, а также с электроактивными частицами. Величина θ составляет от 0 до 1, а величины r и s имеют порядок нескольких единиц. Поскольку обычно $s > 0$, то адсорбция приводит к ингибированию (замедлению) электродного процесса.

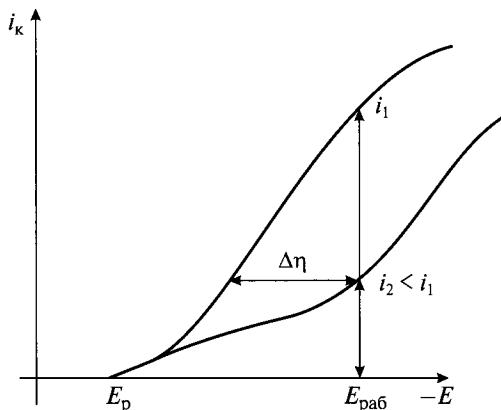


Рис. 2.13. Влияние адсорбата на перенапряжение: i_1 — ток при рабочем потенциале $E_{\text{раб}}$ в отсутствие адсорбата, i_2 — ток при том же потенциале в присутствии адсорбата, $\Delta\eta$ — изменение перенапряжения в результате адсорбции.

Из уравнений (2.24) и (2.26) следует, что в области потенциалов, достаточно удаленной от равновесного (а в присутствии ПАВ это чаще всего так, поскольку перенапряжение возрастает), зависимость плотности тока от потенциала в тафелевской области в присутствии адсорбированных веществ можно записать для невысоких θ как:

$$\ln i = \ln i_0 + \alpha n F \eta / (RT) - (r + s) \theta, \quad (2.28)$$

причем степень заполнения является функцией потенциала.

2.4.6. Стадия образования зародышей (нуклеация)

При кристаллизации различают два случая — кристаллизацию с образованием зародышей и без образования зародышей (нуклеации). В случае кристаллизации с образованием зародышей (что наиболее актуально на начальном этапе электроосаждения, особенно в случае инодородной подложки — например, осаждения меди на поверхности стали) самое главное состоит в том, что небольшой агрегат (**кластер**) новой фазы имеет равновесный потенциал более отрицательный по

сравнению с большим плоским электродом из того же материала. При этом если задано (зафиксировано) некоторое конкретное перенапряжение η , то ему соответствует совершенно определенный (так называемый **критический**) размер зародыша $r_{кр}$, который соответствует соотношению Гиббса—Томпсона:

$$r_{кр} = 2\sigma V_m / (nF\eta) = 2\sigma v_a / (ne\eta). \quad (2.29)$$

В этом соотношении σ — удельная поверхностная энергия зародыша (в случае жидкости — ее поверхностное натяжение), V_m — мольный объем металла, v_a — объем, приходящийся в металле на 1 атом, e — заряд электрона.

Зародыши меньшего размера являются неравновесными, т.е. могут образоваться случайно (флуктуационно), но имеют более высокий шанс раствориться, чем вырасти до критического размера. Те из них, которые тем не менее смогут достигнуть критического размера, в дальнейшем продолжат устойчивый рост.

Для того чтобы зародыш новой фазы образовался, требуется затратить работу на образование

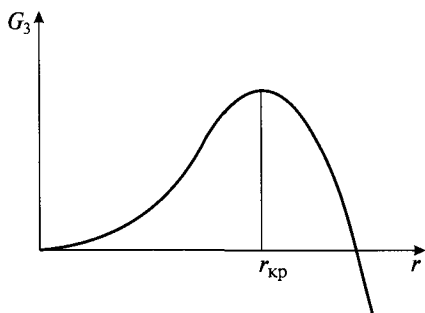


Рис. 2.14. Зависимость энергии образования зародыша от его размера.

его поверхности, т.е. $A_1 = \sigma S$, где S — площадь поверхности зародыша. Однако при этом происходит и высвобождение энергии, если новая фаза образуется при некотором перенапряжении, а именно $A_2 = V\Delta\mu$, где $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала при образовании единицы объема новой фазы, V — объем зародыша. В случае электрохимического процесса $\Delta\mu = nF\eta / V_m$. Для маленьких

зародышей затрата энергии больше выигрыша (освобождения), но для больших больше выигрыш. В целом зависимость энергии образования зародыша от его размера выглядит так, как показано на рис. 2.14.

Этот рисунок показывает, что при росте зародыша происходит преодоление **потенциального барьера**, высота которого составляет $\Delta G = \text{const } \sigma^3 / (\Delta\mu)^2$.

Скорость процесса роста зародыша пропорциональна $\exp(-\Delta G/kT)$, точно так же, как скорость химических процессов пропорциональна $\exp(-A/kT)$, где A — энергия активации. Иными словами, высота потенциального барьера, т.е. энергия образования критического зародыша, играет роль энергии активации процесса нуклеации.

Поэтому в целом скорость этого процесса равна:

$$J = K_1 \exp(-K_2/\eta^2), \quad (2.30)$$

где множитель K_1 является произведением концентрации вступающих в процесс частиц, частоты их присоединения к зародышу и так называемого фактора Зельдовича, или фактора неравновесности Z , имеющего порядок 0,1, а K_2 равно $\text{const} \cdot \sigma^3 V_m^2 / (kTn^2 F^2)$.

Из уравнения (2.30) следует, что для логарифма скорости нуклеации:

$$\ln J = \ln K_1 - K_2/\eta^2. \quad (2.31)$$

В случае двумерных (плоских) зародышей, которые возникают при осаждении на собственной подложке (например, серебро на поверхности серебра), либо при высоком родстве осаждаемого металла и подложки (в случае жидкости это означает хорошую смачиваемость ею поверхности катода) зависимость J от перенапряжения принимает вид:

$$\ln J = \ln K_1' - K_2/\eta + nF\eta / (RT). \quad (2.32)$$

Все эти соотношения проверены экспериментально и являются справедливыми в случае, когда нуклеация является единственным процессом и, кроме того, $n_{\text{кр}} > 1$ (фактически — не менее 3–4).

Многие обстоятельства усложняют приведенные здесь сравнительно простые формулы. К ним относится зависимость σ от потенциала электрода (как известно, σ максимально при потенциале нулевого заряда), изменения σ в результате адсорбции ПАВ, а также малость размеров зародышей.

Величина J имеет существенное значение в связи с тем, что от нее зависит характер зарождения растущих кристаллов, а следовательно, и структура осадков и прочность их сцепления с основой.

В процессах образования зародышей значительную роль играет величина **удельной поверхностной энергии металла σ** . Поскольку справочные данные об этой величине сравнительно редки, приведем таблицу величин σ для ряда металлов (табл. 2.11). Эти величины приведены для температур, близких к температурам плавления каждого металла. Для нахождения удельной поверхностной энергии при более низких температурах можно воспользоваться тем, что в среднем она увеличивается на 0,01 Дж·м² при снижении температуры на 100 °С.

Таблица 2.11

Удельные поверхностные энергии металлов вблизи температур плавления, Дж/м²

W	Mg	Al	Pb	Zn	Hg	Cu	Ag	Au	Pt	Bi	Fe	Co	Ni
2,5	0,59	0,89	0,48	0,83	0,51	1,39	0,93	1,21	1,83	0,40	1,84	1,85	1,87

2.4.7. Стадия поверхностной диффузии

В отсутствие образования зародышей может происходить перемещение разрядившихся частиц по поверхности электрода к местам встраивания в кристаллическую решетку осадка, т.е. **поверхностная диффузия**.

Рассмотрим довольно типичный случай роста путем перемещения параллельных ступеней. Такой рост имеет место, когда поверхность кристалла присоединяет новые частицы не в любых точках, а только в местах на изломах ступеней. Обычно такие ступени имеют высоту в несколько десятков или даже сотен атомных слоев и образуются путем группирования моноатомных слоев.

В подобных случаях рост происходит путем присоединения ад-атомов, находящихся на «террасах» между ступенями (рис. 2.12), к изломам на ступенях. Ад-атомы достигают ступеней в результате поверхностной диффузии.

Очевидно, что принципиальное отличие рассматриваемого процесса от обычной электрохимической реакции состоит в локализации встраивания атомов в кристалл на ступенях. Иначе говоря, акт встраивания пространственно отделен от акта разряда. Электрокристаллизация может происходить и по другому механизму, а именно встраивание происходит там же, где и разряд. Тогда поверхностной диффузии, естественно, не происходит. Так бывает, если поверхность катода является очень активной и содержит много изломов и ступеней в окрестности любой точки.

Для расчета поверхностной диффузии предложено несколько моделей разной сложности. Некоторые из них предполагают возможность частичной потери заряда атомом при попадании его на поверхность, а также замедленности стадии встраивания ад-атома (ад-иона) в ступень. В наиболее простой модели (полный разряд при переходе на поверхность и быстрое встраивание в ступень) для плотности тока, усредненной по всей поверхности, получается следующее выражение:

$$i \approx i_0 [\exp(\alpha n F \eta / (RT)) - \exp((\alpha - 1) n F \eta / (RT))] \lambda / (x + \lambda). \quad (2.33)$$

Здесь λ — так называемая глубина проникновения поверхностной диффузии, x — половина расстояния между ступенями. Величина λ зависит от коэффициента поверхностной диффузии и имеет смысл средней длины пробега при поверхностной диффузии. Из выражения (2.33) видно, что по сравнению с обычной электрохимической кинетикой учет поверхностной диффузии приводит к появлению множителя $\lambda / (x + \lambda)$.

При малых отклонениях от равновесного потенциала роль поверхностной диффузии проявляется аналогично некоторому уменьшению плотности тока обмена.

Установить наличие замедленной поверхностной диффузии на основании измерений катодной поляризации очень затруднительно. Указанием на некоторую роль этой стадии может быть несовпадение величин плотности тока обмена, найденных для тафелевской области и для области малых перенапряжений, а также сильная зависимость тока обмена от структуры поверхности.

2.5. Теория электрохимического перенапряжения

Если воспользоваться понятием предельного диффузионного тока (п. 2.4.2), то можно выразить величину приповерхностной концентрации ионов-реагентов (т.е. ионов разряжающегося металла) C_s через i , а именно:

$$C_s = C_0(1 - i/i_{\text{пр}}), \quad (2.34)$$

откуда, в соответствии с уравнением Нернста для ионно-металлического электрода, а именно $\eta = RT/(nF) \ln (C_0/C_s)$,

$$\eta_d = -RT/(nF) \ln (1 - i/i_{\text{пр}}). \quad (2.35)$$

Следовательно, в результате обеднения приэлектродного слоя раствора по ионам-реагентам равновесный потенциал электрода смещается на величину η_d , которую называют **диффузионным перенапряжением**. При $i \ll i_d$ оно невелико, при $i = 0,5i_d$ — достигает 18 мВ (для $n = 1$), а вблизи предельного диффузионного тока составляет 0,1 В и более.

Перенапряжение замедленной химической стадии фактически оказывается сходным по смыслу с перенапряжением диффузии. Его величина может быть найдена для реакции первого порядка по уравнению, которое отличается от уравнения (2.35) только тем, что вместо предельного диффузионного тока в него входит предельный кинетический ток. В обоих случаях результатом замедленности данной стадии является пониженная концентрация ионов-реагентов у поверхности электрода, и поэтому оба эти вида перенапряжения можно объединить в один — **концентрационное перенапряжение**. В литературе обычно концентрационное перенапряжение отождествляют с диффузионным, что при наличии замедленной химической стадии неточно.

Если концентрационное перенапряжение представляет собой сдвиг равновесного потенциала по Нернсту, то **перенапряжение переноса заряда** связано с существенной неравновесностью электродных процессов и обусловлено тем, что для достижения нужной скорости электрохимической реакции требуется смещение от равновесия. Величина такого смещения зависит от степени обратимости процесса, а последняя в электрохимии определяется величиной плотности тока обмена i_0 , как это видно из уравнения Фольмера (2.24), которое опи-

сывает перенапряжение переноса заряда. Перенапряжение переноса заряда, как видно из уравнения (2.24), в тафелевской области равно:

$$\eta_{\text{пз}} = RT/(nF) \ln(i/i_0). \quad (2.36)$$

Адсорбция ПАВ может заметно увеличивать величину перенапряжения переноса заряда, создавая дополнительный потенциальный барьер на границе электрод—раствор. При не слишком высоких заполнениях вклад адсорбции в общее перенапряжение можно записать как:

$$\eta_{\text{адс}} = RT\theta(r+s)/(\alpha nF). \quad (2.37)$$

Произведение $\theta(r+s)$ обычно не превосходит 10, $RT/(\alpha nF)$ при $n = 2$ и $\alpha \approx 0,5$ составляет около 25 мВ, поэтому адсорбция приводит к увеличению перенапряжения на десятки милливольт, реже на 150–200 мВ.

В некоторых случаях в общее перенапряжение процесса вносит вклад и поверхностная диффузия; ее вклад в соответствии с формулой (2.33) равен:

$$\eta_{\text{адс}} = \alpha RT(nF) \ln[\lambda/(\lambda+x)], \quad (2.38)$$

составляет не более 20 мВ и уменьшается при возрастании общего перенапряжения, так как при этом уменьшается величина λ .

Довольно часто одновременно имеют место сравнимые по величине концентрационное перенапряжение и перенапряжение переноса заряда; это так называемый случай **смешанной кинетики**. При этом:

$$\eta = -RT/(nF) \ln(1 - i/i_{\text{пр}}) + RT/(\alpha nF) \ln(i/i'_0) = \eta_{\text{д}} + \eta_{\text{пз}}. \quad (2.39)$$

В этом уравнении вместо i_0 записано i'_0 , так как из-за изменения поверхностной концентрации величина плотности тока обмена меняется: $i'_0/i_0 = (C_s/C_0)^{(1-\alpha)}$. Соотношение (2.39) описывает как тафелевскую область, так и область перехода к предельному току. Таким образом, можно считать, что концентрационное перенапряжение и перенапряжение перехода аддитивно складываются, и реально измеряемое перенапряжение является их суммой. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что эти два вида перенапряжений принципиально различны.

Удобной формой представления этого же соотношения является:

$$\ln[i_{\text{пр}} i/(i_{\text{пр}} - i)] = \ln i_0 - \alpha nF/(RT) \eta. \quad (2.40)$$

Эта формула позволяет, зная зависимость i от η , а также $i_{\text{пр}}$, легко найти (например, графически) величины i_0 и α .

Во многих случаях представляет интерес реальная величина прикатодной концентрации ионов-реагентов C_s . В случае очень быстрого разряда ионов металла C_s связана с перенапряжением и с объемной концентрацией уравнением Нернста, но им можно в данном случае

пользоваться, только если плотность тока обмена намного превосходит фактическую величину плотности тока. В общем случае:

$$C_s = C_0 [\exp(nF\eta / (RT)) + (i/i_0) \exp(\alpha nF\eta / (RT))]. \quad (2.41)$$

Данное соотношение интересно тем, что оно включает только суммарное перенапряжение η , величину текущей плотности тока i (регистрируемую измерительным прибором), а также величины плотности тока обмена и коэффициента переноса. Из этого соотношения видно, что при $i \ll i_0$ становится справедливой формула Нернста (т.е. фактически все перенапряжение является диффузионным), а в противоположном случае, наоборот, почти все перенапряжение является перенапряжением переноса заряда.

Хотя выделением отдельных частей из суммарного перенапряжения в электрохимии довольно часто пользуются, в общем случае такое разделение не всегда возможно, и его следует рассматривать лишь как удобный практический прием.

Нередко металлы делят на три группы по величинам перенапряжения, характерным для их осаждения. К группе **металлов с низким перенапряжением** обычно относят Pb, Sb, Ag, Sn, Cd, Tl, к группе со средним перенапряжением — Zn, Cu, Bi. В группу **металлов с высоким перенапряжением** включают Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pt. Деление это условно и как раз отражает прежде всего величины токов обмена для простых (гидратированных) ионов на границе с металлом. Металлы с высоким перенапряжением имеют наиболее низкие токи обмена (в соответствии с уравнением Фольмера). Связывая ионы в комплексы и/или вводя ПАВ, можно резко увеличить перенапряжение выделения и металлов с высокими токами обмена.

2.6. Омическое падение напряжения вблизи катода

Электролит имеет конечную величину электрической проводимости, поэтому во всей его толщине от анода до катода имеет место омическое падение напряжения. Всю эту суммарную величину измеряют и учитывают, когда измеряют разность потенциалов между катодом и анодом. В то же время при измерениях катодного потенциала обычно регистрируется лишь небольшая часть всего омического падения напряжения катод—анод; это удастся сделать благодаря использованию **капилляра Лuggина** (рис. 2.15). В связи с этим нас интересует только часть падения напряжения в непосредственной близости к поверхности катода; это падение напряжения не входит в перенапряжение электрода η , и для точного экспериментального нахождения η его следует вычесть из общей измеряемой величины.

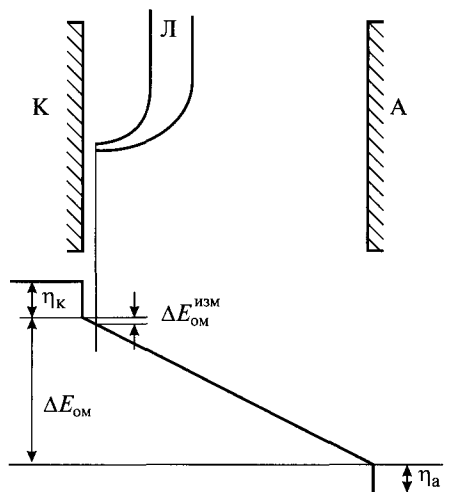


Рис. 2.15. Изменение потенциала между катодом и анодом и роль капилляра Лутгина: К — катод, А — анод, Л — капилляр; η_k — катодное перенапряжение, η_a — анодное перенапряжение, $\Delta E_{ом}$ — общее омическое падение напряжения, $\Delta E_{ом}^{изм}$ — часть омического падения напряжения, входящая в измеряемый потенциал катода.

Чтобы капилляр не экранировал поверхности (т.е. чтобы вблизи него не искажалось электрическое поле), принимают специальные меры — кончику капилляра придают специальную форму и располагают его не ближе к катоду, чем на величину его диаметра. В этом случае омическое падение напряжения между кончиком капилляра и поверхностью равно просто $\Delta U = il/\kappa$, где l — расстояние от конца капилляра до электрода. Следует только учесть, что электропроводность в приэлектродном слое может несколько отличаться от объемной по многим причинам — за счет изменения pH, за счет иного распределения ионов вблизи электрода, диффузионного обеднения этого слоя и т.д.

Однако кроме этого в случае электроосаждения имеет место локализация процесса вблизи активных мест роста. Такая локализация приводит к появлению дополнительного сопротивления, связанного со «стягиванием» силовых линий поля к активным центрам. Если процесс идет на ступени и неоднородность поля наблюдается до расстояния, равного толщине диффузионного слоя, то дополнительное падение напряжения примерно равно:

$$\Delta U_{ом} = (i\delta/\kappa) \ln(\delta/h), \quad (2.42)$$

где h — высота ступени или ширина активной зоны вблизи ступени; κ — удельная электропроводность раствора. В случае, когда расстоя-

ние между ступенями $2x$ меньше толщины диффузионного слоя, то в выражении (2.42) вместо δ входит x .

Эта добавка невелика (порядка 10 мВ), но входит в общую величину изменяемого перенапряжения.

В том случае, когда активные центры дискретны и представляют собой не ступени (полосы), а отдельные пятна (расположенные в среднем на расстоянии l друг от друга), то дополнительное падение напряжения равно:

$$\Delta U_{\text{ом}} \approx i / (4nr\kappa) \approx ir / (\beta\kappa) \approx il / (\kappa\sqrt{\beta}), \quad (2.43)$$

где r — радиус такого пятна; n — их концентрация (количество на единице поверхности электрода); β — доля поверхности, занимаемая активными центрами (может составлять всего 1 или несколько процентов). В этом случае ΔU может достигать 40–50 мВ (Т. И. Лежава).

Наконец, дополнительное омическое падение напряжения может давать какая-либо фазовая или плотная адсорбционная пленка, возникающая на поверхности электрода. Тогда $\Delta U_{\text{ом}}$ пропорционально толщине и удельному сопротивлению этой пленки.

2.7. Поляризуемость (поляризационное сопротивление)

Поляризуемость β в любом случае можно теоретически вычислить как производную dE/di . Так, при малых отклонениях от равновесного потенциала для чистого перенапряжения перехода (переноса заряда):

$$\beta = RT / (i_0 n F). \quad (2.44)$$

Это соотношение позволяет найти плотность тока обмена по измерениям вблизи равновесного потенциала.

Поляризуемость электрода при его коррозионном (стационарном) потенциале в какой-либо агрессивной среде является мерой скорости электрохимической коррозии (растворения) этого электрода.

В случае сочетания диффузионного перенапряжения и перенапряжения перехода (пренебрегая анодной компонентой тока) поляризуемость равна

$$\beta = RT i_{\text{пр}} / [\alpha n F i (i_{\text{пр}} - i)]. \quad (2.45)$$

Эта величина минимальна при токе, составляющем половину предельного диффузионного; при этом $\beta = 4RT / \alpha n F i_{\text{пр}}$. По мере приближения к диффузионному предельному току поляризуемость β резко возрастает, однако величина, характерная для $i = i_{\text{пр}}/2$, мало меняется в сравнительно широкой области плотностей тока. Зависимость плотности тока от потенциала в этой области линейна, и угол накло-

на при $\alpha = 0,5$ близок к $8RT/nFi_{np}$. Интересно, что если предельный ток примерно в 8 раз превышает ток обмена, то поляризуемость почти постоянна и близка к $8RT/nFi_{np}$ начиная от самых низких плотностей тока. Учитывая, что $i_{np} = nFDC_0/\delta$, получается, что поляризуемость можно выразить через толщину диффузионного слоя, концентрацию раствора, коэффициент диффузии и фундаментальные константы:

$$\beta \approx 8RT\delta/(n^2F^2DC). \quad (2.46)$$

В случае обычных двухзарядных ионов отсюда следует $\beta \approx 5\delta/C$, где δ — в мкм, C — в моль/л. Для концентраций и условий перемешивания, типичных при электроосаждении металлов, это составляет обычно от 1 до 20 Ом·см², как это можно видеть и из табл. 2.7.

В отличие от только что рассмотренной линейной области поляризационной кривой, в тафелевской области $\beta = RT/\alpha nFi$, т.е. поляризуемость обратно пропорциональна плотности тока. По измерениям поляризуемости можно оценить величину α ; такие измерения лучше всего производить в тафелевской области.

Адсорбционное перенапряжение, как и перенапряжение поверхностной диффузии, формально не приводит к увеличению поляризуемости, если ее рассматривать при постоянной плотности тока. Однако во многих реальных случаях имеет место **увеличение** адсорбционного перенапряжения по мере роста плотности тока или потенциала электрода (за счет увеличения степени заполнения поверхности адсорбтом или в результате изменения коэффициента переноса). Тогда и поляризуемость в присутствии ПАВ оказывается более высокой, чем в обычном электролите.

При этом в случае $\theta = \text{const}$ (т.е. $d\theta/d\eta = 0$) β не меняется, но если $d\theta/d\eta > 0$ (степень заполнения возрастает с перенапряжением), то поляризуемость оказывается повышенной по сравнению с наблюдаемой в отсутствие адсорбции. Если же θ уменьшается при росте перенапряжения (например, в результате десорбции при удалении от потенциала нулевого заряда, или же в результате интенсивного включения в осадок, или за счет катодного восстановления), то поляризуемость резко уменьшается.

Измеренная величина поляризуемости может оказаться выше указанных здесь теоретических оценок. Это означает, что, скорее всего, не учтен вклад омической составляющей общего падения напряжения. Поскольку этот вклад, в отличие от остальных компонентов перенапряжения, пропорционален плотности тока, его можно вычислить с помощью компьютерного анализа или определить каким-либо экспериментальным способом.

2.8. Распределение тока по поверхности электрода

2.8.1. Макро- и микрораспределение, первичное и вторичное распределение тока

Равномерность покрытия по толщине является одной из важных его характеристик. Эта равномерность в первую очередь связана с характером распределения электрического поля в электролизере. Если два участка поверхности катода по-разному удалены от анода или по-разному относительно анода расположены, то плотность тока на них различна. Следовательно, различна и толщина покрытия, полученного за одно и то же время.

Электрический ток распределяется по объему раствора так, чтобы общее выделение джоулева тепла было минимальным. Именно поэтому те участки катода, которые расположены ближе к аноду, оказываются наиболее нагруженными (т.е. на них наблюдается максимальная плотность тока). Если катод имеет сложную форму, то и распределение тока по его поверхности оказывается сложным, причем самая низкая плотность тока (и, как следствие, наименьшая толщина покрытия) наблюдается на тех местах, которые или повернуты в сторону от анода, или находятся дальше от него, или имеют вогнутую поверхность. Максимальная плотность тока на выступах, краях, а также на участках, близких к аноду.

Различают макроскопическое (макро-) и микрораспределение тока, распределение тока и распределение металла. Распределение металла отличается от распределения тока в тех случаях, когда в разных местах поверхности различна локальная величина выхода по току.

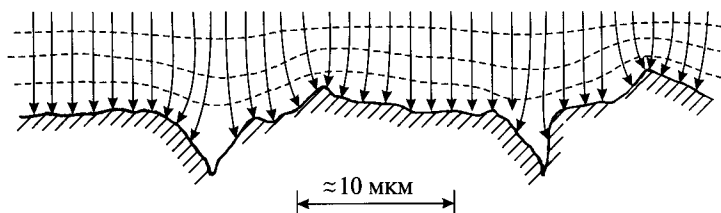


Рис. 2.16. Микрораспределение тока.

Под **микрораспределением** понимается распределение тока и металла в масштабе профиля шероховатости поверхности, отдельных царапин или участков размером до десятков микрометров (рис. 2.16). Подробно изучают микрораспределение в тех случаях, когда речь идет, например, о возможности заравнивания микродефектов поверхности (мелких углублений, царапин). Термин «**макрораспределение**» относится

к распределению в масштабах всего покрываемого изделия (рис. 2.17). В данном параграфе рассматривается только макрораспределение тока и металла, а микрораспределение будет рассмотрено ниже.

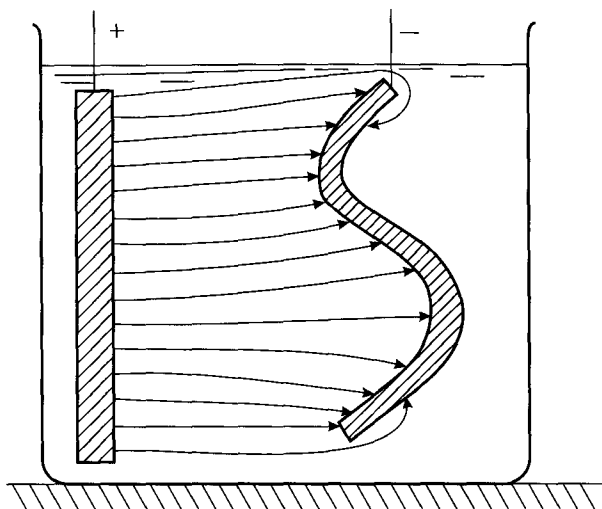


Рис. 2.17. Макрораспределение тока.

Для того чтобы определить, каким будет реальное распределение металла по толщине при заданных конфигурации электролизера и расположении электрода, необходимо решить соответствующую физико-математическую задачу о распределении потенциала (уравнение Лапласа для заданных граничных условий). Эта задача обычно является довольно сложной и может быть решена с привлечением различных аналитических и вычислительных методов математической физики. В принципе, однако, такой расчет мало отличается от расчета распределения тока по нескольким параллельно включенным резисторам (величины токов в каждом обратно пропорциональны сопротивлениям). Обычно сначала находят (рассчитывают) так называемое **первичное распределение тока** (ПРТ), которое наблюдается в отсутствие скачков потенциала на границе электрода с раствором. Для несложных форм электролизеров, в частности для угловой и шелевой ячеек (рис. 2.18–2.19), ПРТ рассчитано. Для этих стандартных ячеек максимальная катодная плотность тока при ПРТ в 10 раз выше минимальной. Выполнены расчеты ПРТ, кроме того, для плоской ленты, диска и ряда других форм электродов.

Например, для цилиндрического катода радиуса r , расположенного между анодами, находящимися на расстояниях a от оси катода

$r \ll a$, отношение максимальной плотности тока к минимальной приблизительно равно:

$$i_{\max}/i_{\min} \approx (1 - 3r/a)^{1/2}. \quad (2.47)$$

В случае бесконечной полосы шириной L ток на краях при ПРТ стремится к бесконечности, а в промежуточных точках (на расстоянии x от средней линии, где плотность тока составляет некоторую величину i_1) меняется как:

$$i \approx i_1(1 - x^2/L^2)^{-1/2} \approx i_1 \exp(1,5x/L). \quad (2.48)$$

Аналогично, на диске:

$$i = i_1(1 - r^2/R^2)^{-1/2}, \quad (2.49)$$

где r — расстояние от центра диска радиусом R .

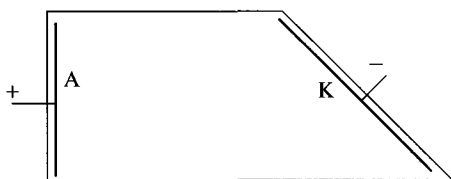


Рис. 2.18. Схема щелевой ячейки (вид сверху): А — анод, К — катод.

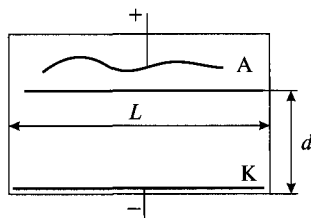


Рис. 2.19. Схема угловой ячейки (вид сверху): А — анод, К — катод.

Выяснив характер ПРТ, задаются той или иной зависимостью плотности тока от потенциала (т.е. формой поляризационной кривой) и, поставив новую граничную задачу, находят реальное, или так называемое **вторичное, распределение тока (ВРТ)**, которое обычно оказывается более равномерным по сравнению с ПРТ, что связано с наличием так называемой **рассеивающей способности (РС)** электролита.

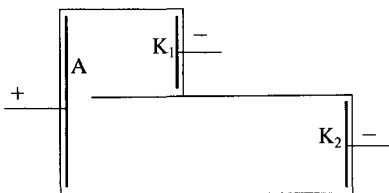


Рис. 2.20. Схема ступенчатой ячейки (вид сверху): А — анод, K₁ и K₂ — катоды.

2.8.2. Рассеивающая способность

Практика работы с различными растворами для электроосаждения показала, что разные электролиты обладают разными РС, и в первую очередь такое различие связано с различием перепадов (скачков)

потенциала на границе раствор—катод. Если этот скачок достаточно велик, то его наличие сглаживает различие в сопротивлениях раствора на пути к разным участкам покрываемого изделия.

РС — это количественный безразмерный критерий, показывающий степень отклонения ВРТ от ПРТ. Величина РС изменяется от 0 до 1 (от 0 до 100%). Смысл этого заключается в том, что если ВРТ не отличается от ПРТ, то РС = 0, а если ВРТ абсолютно равномерно, то РС = 100%.

Величина РС, как показывают теоретические расчеты, тесно связана с поляризуемостью электрода β и с удельным электросопротивлением раствора ρ . Отношение β/ρ (или произведение $\beta\kappa$, где κ — удельная электропроводность раствора) имеет, как легко убедиться, размерность [м] и имеет порядок величины межэлектродного расстояния или размера катода l , при котором сглаживающее действие раствора на макрораспределение металла будет заметно проявляться.

Разделив β/ρ на эту длину l , получаем безразмерную величину:

$$W = \beta/(\rho l) = \beta\kappa/l, \quad (2.50)$$

которая носит наименование **критерия электрохимического подобия, или критерия Вагнера**. Этот критерий имеет важное значение для прикладной электрохимии. Если в качестве l взять конкретный размер, например среднее межэлектродное расстояние, то W целиком определяет характер распределения поля в данном электролизере. Для двух геометрически подобных электролизеров разного размера распределение в них поля одинаково при одинаковых W . Это значит, что для подобия электрических полей необходимо компенсировать изменение размера изменением удельной электропроводности и/или поляризуемости.

Величина критерия Вагнера характеризует как электролит ($\beta\kappa$), так и электролизер (l). Для того чтобы этот критерий характеризовал именно электролит, вводят некоторую стандартную длину l^* ($l^* = 3,5$ см), и тогда W становится количественной мерой РС электролита.

Однако очевидно, что в отличие от РС W может теоретически иметь любую величину от нуля до бесконечности, в зависимости от удельной электропроводности и поляризуемости (в качестве β берут среднюю поляризуемость в рабочем интервале плотностей тока). Поэтому РС определяется как:

$$PC = W/(W + 1). \quad (2.51)$$

Определенная таким способом величина РС — безразмерная и притом находящаяся в пределах от 0 до 1, т.е. до 100%, повсеместно принята в качестве критерия равномерности распределения тока и является инструментом для сравнения различных составов электролитов по их способности обеспечивать равномерность покрытия по толщине.

Возможную величину РС можно оценить, зная величины β и κ различных электролитов для получения гальванопокрытий. Используя данные, приведенные в п. 2.3 и 2.7, можно убедиться, что для реальных электролитов W составляет (при $l^* = 3,5$ см) от 0,01 до 0,8, что соответствует РС от 1 до 44%. Фактически величина РС может быть и выше в специальных случаях особо высокой поляризуемости.

Находят РС чаще всего экспериментально, не производя отдельных измерений β и κ , но по измерениям распределения тока в стандартных ячейках. Наиболее употребительны три типа ячеек: **ступенчатая** (Филда), **угловая** (Хуллы) и **щелевая** (Молера). Это ячейки, изображенные на рис. 2.18–2.20.

При измерениях в **ступенчатой ячейке** находят две величины: $m = m_6/m_d$, где m_6 и m_d — массы осадков соответственно на ближнем и дальнем катодах, а также $K = I_d/I_6$ (отношение расстояний от анода к дальнему и ближнему катодам). Для данной ячейки K постоянно (чаще всего берут $K = 2$), поэтому для расчета РС достаточно взвесить оба катода до и после осаждения.

Несложный расчет показывает, что $PC = W/(W + 1)$ в данном случае можно выразить как:

$$PC = (K - m)/[K - m + (m - 1) l^*/l_6]. \quad (2.52)$$

В этой формуле l^* — введенная ранее стандартная длина. Если использовать ячейку, в которой $l^*/l_6 = 1$, то формула принимает вид:

$$PC = (K - m)/(K - 1) \quad (2.53)$$

(формула Хитли); при $K = 2$ получается $PC = 2 - m$. Поскольку m обычно больше единицы, то $PC < 1$, при $m = 1$ (т.е. при равномерном распределении) $PC = 1$.

В случае $l^*/l_6 = 2$ аналогичным образом получается формула Филды:

$$PC = (K - m)/(K + m - 2) \quad (2.54)$$

(при $K = 2$ $PC = 2/m - 1$).

При реальных измерениях чаще всего пользуются формулой Филды независимо от размеров ячейки, и поэтому большинство литературных данных по РС трудно сопоставлять друг с другом.

Более объективные данные получаются с помощью ячеек Хуллы или Молера (на них реализуется более широкий и притом непрерывный диапазон катодных плотностей тока). В этом случае РС приобретает более глубокий смысл, ясный из рис. 2.21. Эта величина называется **интегральной РС**. Определение (2.51) при этом остается в силе, только поляризуемость приобретает смысл усредненной величины (по всему рабочему диапазону плотностей тока).

Интегральная РС, найденная с помощью щелевой ячейки с длиной катода 10 см, принята в России в качестве стандарта. Для ее

практического нахождения катод выполняется как многосекционный (обычно из 5 секций), причем после осаждения металла определяется прирост массы каждой из секций m_i и общий прирост массы M . Далее РС определяется по формуле Начинова:

$$PC = 1 - 3,14 \sum |m_i/M - 0,2| \quad (2.55)$$

(в случае 10 секций $PC = 1 - 1,57 \sum |m_i/M - 0,1|$).

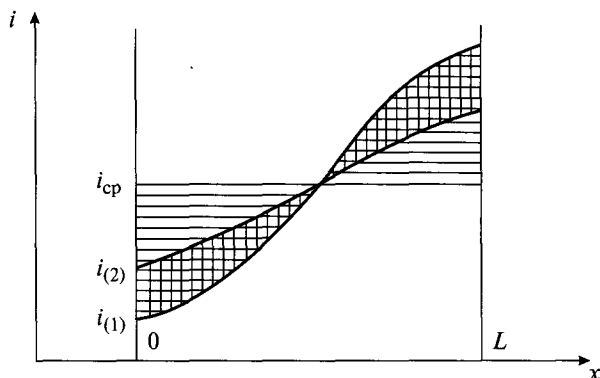


Рис. 2.21. Пояснение к понятию интегральной РС. Интегральная РС определяется как отношение площади с двойной штриховкой ко всей заштрихованной площади: i_{cp} — средняя плотность тока, достигаемая при равномерном распределении; $i_{(1)}$ — первичное распределение плотности тока; $i_{(2)}$ — вторичное распределение плотности тока.

Почти с такой же точностью можно найти РС, выполнив всего два взвешивания, а именно ближайшей к аноду (или к щели) $1/5$ части катода и всего катода. В этом случае рассеивающая способность может быть найдена как:

$$PC \approx 2 - 5m_{0,2}/M, \quad (2.56)$$

где $m_{0,2}$ — масса $1/5$ части осадка (наиболее нагруженной, т.е. ближайшей к аноду). При равномерном распределении $m_{0,2} = 0,2M$ и $PC = 1$. С другой стороны, в ячейке указанных конфигурации и размера при ПРТ $m_{0,2} = 0,4M$, и тогда $PC = 0$. Более точный вид формулы (2.56):

$$PC \approx 1 - K(5m_{0,2}/M - 1), \quad (2.56a)$$

где K находят из эксперимента.

Все эти способы измерения РС трудно применить в случае перемешивания электролита, хотя слабое перемешивание можно имитировать протоком раствора через ячейки. Более удобно моделировать

интенсивное перемешивание применением вращающегося цилиндрического катода. В этом случае удобно плоский анод в виде круга расположить горизонтально ниже катода, а нижнюю часть катода изолировать (А. И. Дикусар). При этом плотность тока сильно уменьшается по мере увеличения расстояния от анода и зависит от скорости вращения.

Найденная одним из указанных способов величина РС не только является количественной характеристикой электрохимической системы, но и позволяет также производить приближенные расчеты реального распределения металла, если известно ПРТ (как уже указывалось выше, ПРТ для многих систем найдено расчетными методами). Если в каких-либо точках катода 1 и 2 отношение плотностей тока при ПРТ составляет (i_1/i_2) , $(i_1 > i_2)$, то при ВРТ отношение толщин покрытия в тех же точках приблизительно равно:

$$h_1/h_2 \approx (i_1/i_2)^{(1-PC)} \quad (2.57)$$

и является более равномерным. Так, в стандартной ячейке отношение плотностей тока, как указывалось выше, для наиболее и наименее нагруженных участков составляет 10; следовательно, при РС = 25% это отношение составит $10^{0,75} \approx 5,6$.

Все рассмотренные способы нахождения РС дают величину РС по металлу (РС_м), в то время как теоретические формулы дают РС по току (РС_т). Эти две величины совпадают, только если выход по току постоянен и не зависит от плотности тока. Если же ВТ_к меняется с плотностью тока, то РС_м отличается от РС_т. При возрастании ВТ_к с плотностью тока РС_м < РС_т, а при снижении ВТ_к с повышением плотности тока, наоборот, РС_м > РС_т. По этой причине с точки зрения равномерности осадка **предпочтительнее, когда выход по току при высоких плотностях тока падает**: действительно, если плотность тока в какой-то точке вдвое превышает среднюю, то толщина металла тем не менее не будет отличаться от средней, если ВТ_к в этой точке вдвое ниже. Связь между РС_т и РС_м дается формулой:

$$PC_m = PC_t - (1 - PC_t)d \ln(BT)/d \ln i. \quad (2.58)$$

Конкретные величины РС для разных электролитов в справочных изданиях приводят редко, так как данные разных авторов не всегда сопоставимы и, кроме того, РС сильно зависит от очень многих факторов, например от концентрации добавок. Обычно ограничиваются сравнительными данными, указывая, что какой-либо электролит имеет более высокую РС, чем другой. Тем не менее мы приводим ориентировочные значения РС (по металлу) для нескольких электролитов (табл. 2.12).

Таблица 2.12

**Оrientировочные величины рассеивающей способности электролитов
(средние значения для рабочей области плотностей тока)**

Металл	Тип электролита	РС, %
Медь	сульфатный	8–12
	сульфатный (с добавками)	12–16
	цианидный	26–32
	пирофосфатный	18–24
Никель	сульфаматный	16–21
	сульфатный	10–15
Серебро	цианидный	38–44
	синеродисто-роданидный	27–32
Олово	станнатный	23–27
	сульфатный	4–6
Кадмий	сульфатный	5–7
	цианидный	22–25
Цинк	сульфатный	3–5
	цинкатный	20–22
	цианидный	28–33
Железо	сульфатный	4–8

Кроме РС, существует понятие **кроющей способности** электролита. Оно вводится в тех случаях, когда существует нижний предел плотностей тока, ниже которых покрытие вообще не осаждается. Тогда возможно полное отсутствие покрытия в углублениях или на удаленных от анода частях деталей; это и называют плохой кроющей способностью. Очевидно, что в подобных случаях необходимо обеспечить такое распределение тока, чтобы этот нижний предел нигде не достигался.

Отметим в заключение этого раздела, что поскольку РС тем выше, чем лучше электропроводность, то целесообразно повышать концентрацию фоновго электролита с большой подвижностью ионов. Кроме того, поскольку РС тем выше, чем больше поляризуемость, то из уравнения (2.46) следует, что с точки зрения повышения РС целесообразно работать в сравнительно разбавленных электролитах и без перемешивания. Эта последняя рекомендация, однако, находится в противоречии с требованиями интенсификации процесса, поэтому в реальных условиях приходится искать компромиссные условия.

2.8.3. Способы улучшения равномерности распределения металла на катоде

При размещении деталей на подвесках должны быть обеспечены достаточные расстояния а) между деталями во избежание экранирования ими друг друга; б) деталей от анода и в) деталей от дна ванны и поверхности электролита.

При наличии впадин, отверстий и полостей следует использовать дополнительные (локальные) аноды. При этом необходимо иметь в виду, что внутренние углы прокрываются особенно плохо. На незакругленных внутренних углах плотность тока при ПРТ вообще спадает до нуля.

Напротив, внешние углы имеют тенденцию к наиболее быстрому росту (на них плотность тока может теоретически стремиться к бесконечности). В этих случаях более полезны дополнительные («отвлекающие») катоды, берущие на себя часть тока (рис. 2.22). Часто даже при наличии таких катодов наблюдается тенденция к образованию дендритов на острых углах; поэтому лучше на деталях, покрываемых гальванически, предусматривать скругление внешних углов.

В некоторых случаях целесообразно изолировать некоторые части анодов. Еще один прием — применение непроводящих экранов, в том числе перфорированных. В случае цилиндрической формы изделий (или вообще изделий в виде тел вращения) целесообразно их периодически или непрерывно поворачивать вокруг оси. При размещении деталей следует учитывать, что если процесс осаждения сопровождается газовыделением, то не должно быть мест, где могут образоваться скопления газа («газовые мешки»). Все выделяющиеся пузырьки газа должны иметь возможность достичь поверхности электролита.

В целом, можно использовать комбинации всех этих методов, а также иные приемы — типа последовательного селективного осаждения на различных частях поверхности и т.д. Здесь уже начинает работать фантазия и остроумие технолога.

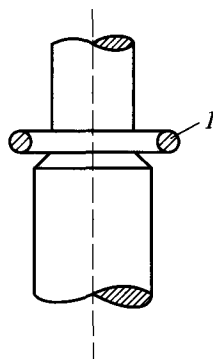


Рис. 2.22. Вспомогательный (отвлекающий на себя часть тока) кольцевой катод 1 вблизи концентратора плотности тока.

2.8.4. Микрораспределение тока и эволюция микропрофиля при электроосаждении. Блестящие гальванопокрытия

Даже если макроскопическое распределение плотности тока на некотором участке поверхности идеально равномерно, но поверхность негладкая, то на ее выступах и впадинах локальная плотность тока оказывается разной. Если плотность тока выше на выступе, то он растет быстрее остальной поверхности, и шероховатость возрастает. Увеличение шероховатости обычно нежелательно, особенно при наращивании толстых слоев. Существуют и случаи, когда требуется

получить покрытие с заданной степенью шероховатости, например в случае адгезионных покрытий (для обеспечения сцепления с неметаллическим материалом).

Для характеристики распределения плотности тока по шероховатой поверхности вводится зависимость плотности тока от координаты в направлении «у», перпендикулярном к поверхности $i(y)$, ее производная по этой координате di/dy , а также логарифмическая производная $K = d(\ln i)/dy$. Величина K называется **коэффициентом распределения тока**. Кроме того, вводится понятие об **эволюции профиля** во времени, точнее, по мере наращивания покрытия.

Даже если плотность тока во всех точках одинакова ($K = 0$), то имеют место чисто **геометрические эффекты сглаживания** поверхности, которые ясны из рисунков. На рис. 2.23 показано, как происходит эволюция канавки с острыми краями и закругленным дном. Со временем края становятся закругленными, а дно, наоборот, острым. При этом начиная с момента образования острого дна глубина канавки H начинает уменьшаться в соответствии с формулой:

$$H = H_0 - h[\sin(\alpha/2)^{-1} - 1], \quad (2.59)$$

где h — толщина покрытия, так как дно перемещается быстрее, чем края.

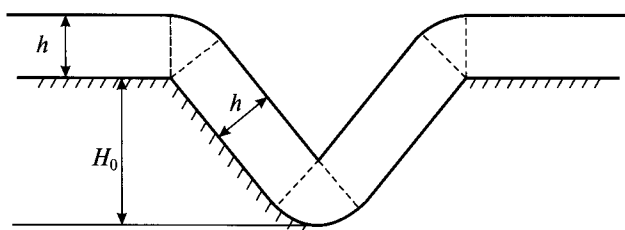


Рис. 2.23. Эволюция формы профиля одиночной канавки с острыми краями и круглым дном.

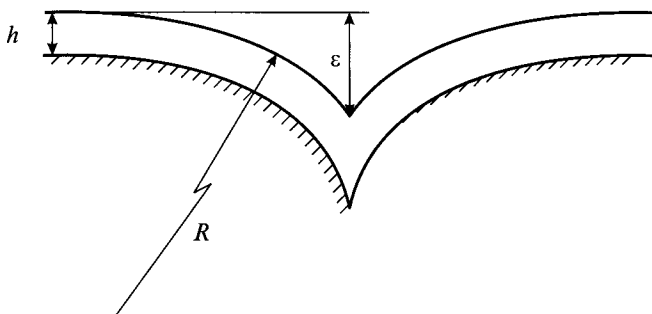


Рис. 2.24. Эволюция «дуговой» формы профиля.

Постепенно профиль становится «дугообразным» (рис. 2.24), и эволюция идет в соответствии с формулой:

$$H = H_0(1 - h/R), \quad (2.60)$$

где R — радиус дуги. Такое уменьшение H идет довольно медленно, поскольку $H \ll a$ (a — ширина канавки). Поэтому «геометрическое выравнивание» способно лишь незначительно уменьшить H .

Картина эволюции микропрофиля резко изменяется, если K не равно нулю. При $K > 0$ шероховатость увеличивается с толщиной покрытия, а в противоположном случае $K < 0$ имеет место сглаживание, дополнительное к геометрическому и называемое **истинным выравниванием**. Скорости геометрического и истинного выравнивания относятся приблизительно как ε/a , т.е. примерно как амплитуда шероховатости к ее шагу.

Изменение амплитуды шероховатости профиля ε как при росте шероховатости, так и при выравнивании происходит по закону:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(Kh), \text{ или} \quad (2.61)$$

$$\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = Kh, \quad (2.62)$$

где ε_0 — начальная амплитуда; h — толщина покрытия. Таким образом, если известна величина K , то характер изменения шероховатости легко вычислить. Очевидно, что знак изменения шероховатости определяется знаком K . Более того, логарифмическая производная от амплитуды шероховатости по толщине покрытия в точности равна коэффициенту распределения тока.

Знак и величина K различны при различных условиях электроосаждения. Наиболее характерны следующие случаи.

1. Для синусоидального микропрофиля, описываемого функцией $y = p + \varepsilon \sin(kx)$, где x — координата вдоль профиля, p — межэлектродное расстояние, ε — амплитуда микропрофиля, k — волновое число профиля ($k = 2\pi/\lambda$, где λ — длина волны синусоиды) в общем случае при ПРТ $K_1 = k \operatorname{cth}(kp)$. При $kp \gg 1$ это соотношение переходит в $K_1 \approx k$, а при $kp \ll 1$ $K_1 \approx 1/p$. Здесь K_1 — коэффициент первичного распределения тока.
2. При ВРТ, т.е. при учете поляризуемости электрода и электросопротивления раствора, $K \approx K_1/(1 + K_1\beta/\rho)$.
3. При выделении металла вблизи предельного диффузионного тока $K \approx 1/\delta$, где δ — толщина диффузионного слоя.
4. В случае преимущественно концентрационного перенапряжения

$$K \approx [\rho + RT/(Dn^2F^2C_s)]/[\rho/K_1 + \beta].$$

Особым случаем является электроосаждение в присутствии **выравнивающих добавок**, когда $K < 0$, т.е. наблюдается сглаживание

микропрофиля в результате того, что плотность тока на выступах ниже, чем во впадинах. Причиной такого эффекта, как установил С. С. Кругликов, является лучшая диффузионная доступность выступов для добавки, которая ингибирует (замедляет) процесс выделения металла. Указанное ингибирование приближенно описывается соотношением:

$$i_{\theta} = i_{\theta=0}(1 - B\theta), \quad (2.63)$$

где i_{θ} — плотность тока в случае, когда степень заполнения поверхности катода ингибитором равна θ ; $i_{\theta=0}$ — плотность тока в отсутствие ингибитора; B — численный коэффициент, зависящий от природы добавки.

Для описания эволюции микропрофиля в этом случае вводится специальное понятие **выравнивающей способности** (ВС) добавки P , которая определяется как:

$$P = -d \ln i / d \ln C_{\text{и}}, \quad (2.64)$$

где $C_{\text{и}}$ — концентрация добавки (ингибитора). Более точно вводить это понятие не через концентрацию, а через коэффициент массопереноса ингибитора $K_{\text{м}}$:

$$P = -d \ln i / d \ln K_{\text{м}}, \quad (2.65)$$

однако при постоянных гидродинамических условиях эти определения эквивалентны.

Если величина P известна, то коэффициент распределения тока равен:

$$K = -kP = -2\pi P/\lambda, \quad (2.66)$$

откуда

$$\ln(\epsilon/\epsilon_0) = -(2\pi P/\lambda) h. \quad (2.67)$$

Если же величина P для данной добавки и заданных условий осаждения неизвестна, то ее определяют по этой же формуле. Для этого сначала изучают на модельном микропрофиле (обычно в виде синусоиды или одиночной канавки) зависимость его амплитуды ϵ от толщины покрытия h . Для измерений пользуются поперечными металлографическими шлифами или профилометром.

Примерно ту же величину P можно получить непосредственно по формуле (2.65), выполнив серию потенциостатических измерений плотности тока при разных концентрациях добавки. Еще один удобный способ нахождения P состоит в использовании вращающегося дискового электрода. Поскольку для этого электрода коэффициент массопереноса добавки $K_{\text{м}}$ пропорционален корню квадратному из угло-

вой скорости вращения ω , то $\ln K_m = 0,5 \ln \omega$. Таким образом, из формулы (2.66) следует, что

$$P = -2 d \ln i / d \ln \omega, \quad (2.68)$$

и поэтому для нахождения P достаточно выполнить потенциостатические измерения плотности тока при нескольких скоростях вращения электрода.

Большинство электролитов, не содержащих специальных добавок, имеют $P \approx 0$ или $0 > P > -0,5$. Для электролитов с эффективными выравнивающими добавками $P \approx 1$. Практически такая ВС означает, что почти полное сглаживание микрошероховатости достигается при толщине, близкой к шагу микропрофиля.

При $P < 0$ вводится еще и понятие **микрорассеивающей способности** (МКРС), которая определяется как $P + 1$. Если МКРС составляет от нуля до единицы, то скорость осаждения на микровыступах выше, чем на микроуглублениях, но распределение тока равномернее первичного, при МКРС = 0 распределение совпадает с первичным, а при отрицательной МКРС микровыступы растут особенно быстро.

Наличие положительной МКРС приводит к тому, что более доступные в диффузионном отношении места катода (не только микровыступы) растут медленнее — например, снижается плотность тока и на краях катода. В то же время макрораспределение тока, как было сказано выше, действует в противоположном направлении — плотность тока на краях повышается. Поэтому при некоторых размерах электродов (обычно несколько миллиметров) факторы микро- и макрорассеивания накладываются друг на друга.

Все сказанное о ВС в значительной мере справедливо и для получения **покрытий с блестящей поверхностью**. В этом случае речь идет о сглаживании микрошероховатостей с очень малой амплитудой, близкой к длине волны видимого света (порядка 0,5 мкм и менее). Блестящей поверхностью могут обладать и металлы с большей амплитудой шероховатости, но только при очень большом отношении амплитуды к шагу. Сглаживание происходит обычно при наличии на поверхности катода тонких пленок различной природы, затрудняющих (но не блокирующих!) доставку ингибитора. По всей вероятности, механизм образования блеска близок к механизму выравнивания (не случайно многие блескообразующие добавки являются и выравнивающими), однако геометрический масштаб выравнивания имеет порядок толщины диффузионного слоя, а масштаб блескообразования — порядок толщины поверхностных пленок, играющих при образовании блеска ту же роль, что диффузионный слой при выравнивании.

Сильным блескообразующим действием в различных электролитах обладают ацетиленовые спирты (такие как бутиндиол), ароматические

альдегиды, азокрасители, тиазиновые и оксоазиновые красители, некоторые альдегиды, кетоны, ряд серосодержащих органических соединений.

2.9. Анодные процессы

При электрохимическом осаждении металлов применяются как растворимые, так и нерастворимые аноды. Осаждение меди, никеля, цинка, серебра и многих других металлов выполняется с растворимыми анодами из тех же металлов, в то время как хром, золото, палладий и некоторые другие — с нерастворимыми.

Растворимые аноды обычно работают в режиме **нормального (активного) растворения**. При этом ионы металла переходят непосредственно в раствор (хотя не всегда в виде тех самых частиц, которые разряжаются на катоде). Анодная реакция происходит в этих случаях при потенциалах несколько положительнее равновесного (для данного процесса), т.е. при некотором анодном перенапряжении. Электрохимический процесс на аноде обычно описывается уравнением смешанной кинетики, в котором, в отличие от катодного процесса, предельный ток если и наблюдается, то связан он не с обеднением приэлектродного слоя, а с достижением предельной растворимости соли или с резким возрастанием вязкости раствора у анода.

В случае активного растворения анодный выход по току составляет практически 100%.

При возрастании анодной плотности тока часто наблюдаются явления **пассивации анодов**. На рис. 2.25 показано, как ведет себя никелевый анод в активной и пассивной области в зависимости от потенциала. При некотором потенциале на поверхности анода появляется осадок соли либо пористый слой оксида (гидроксида), плохо проводящий ток. В результате резко возрастает локальная плотность тока в отдельных точках поверхности и достигается так называемый потенциал пассивации. При этом потенциале после хемосорбции частиц из раствора на поверхности образуется практически сплошная пленка, имеющая электронную проводимость. Плотность тока при этом падает до минимальной величины (рис. 2.25, участок *б*), соответствующей медленному растворению пассивного слоя. Анодный выход по току резко падает. Толщина пассивной пленки очень мала; для пассивации золота, кобальта или платины достаточно образования мономолекулярной пленки, в других случаях формируются несколько монослоев.

Дальнейшее повышение потенциала анода приводит к новому возрастанию тока, но уже в результате выделения кислорода на границе пленка—раствор. В некоторых случаях может начаться так называемое **транспассивное** растворение металла.

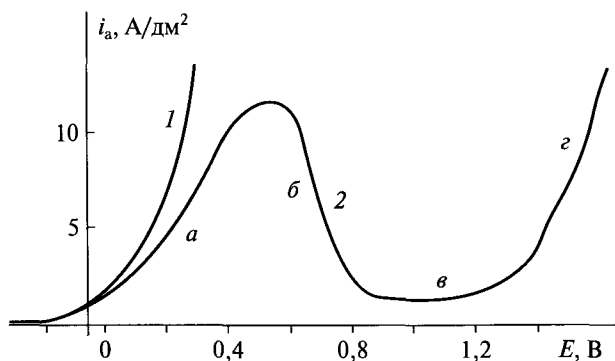


Рис. 2.25. Поляризационные кривые анодного растворения никеля: 1 — при активном растворении, 2 — при растворении с пассивацией; а — область активного растворения, б — область пассивации, в — область пассивности, г — область транспассивности.

При растворении таких металлов, как цинк или свинец, пассивный анод покрыт довольно толстым слоем, имеющим ионную проводимость. При этом область пассивации очень широка (до нескольких вольт). Образование оксидных и гидроксидных пленок определяется прежде всего потенциалом электрода и величиной pH раствора и может быть определено с помощью так называемых **диаграмм Пурбе**. Эти диаграммы составлены для всех металлов, применяемых в гальванотехнике, и приведены во всех подробных справочниках по электрохимии. На диаграммах Пурбе сплошными линиями показаны области устойчивости металлов, ионов, оксидов и гидроксидов в зависимости от pH и потенциала. Одновременно показывают область термодинамической устойчивости воды (двумя пунктирными линиями для равновесий воды соответственно с газообразными кислородом и водородом). На рис. 2.26 приведена диаграмма Пурбе для железа. Недостатком этих диаграмм является то, что они построены для равновесных условий, что на практике не соблюдается. Так, из-за перенапряжений водорода и кислорода область устойчивости воды оказывается много шире, чем 1,23 В.

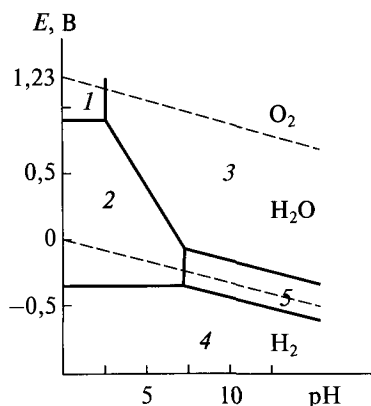


Рис. 2.26. Схема диаграммы Пурбе для железа. Области термодинамической устойчивости: 1 — Fe^{3+} , 2 — Fe^{2+} , 3 — Fe_2O_3 , 4 — Fe (металлическое), 5 — Fe_3O_4 .

В случае пассивных пленок с высокой электронной проводимостью анод ведет себя аналогично нерастворимому. На его поверхности происходит практически только выделение кислорода или некоторые другие побочные процессы.

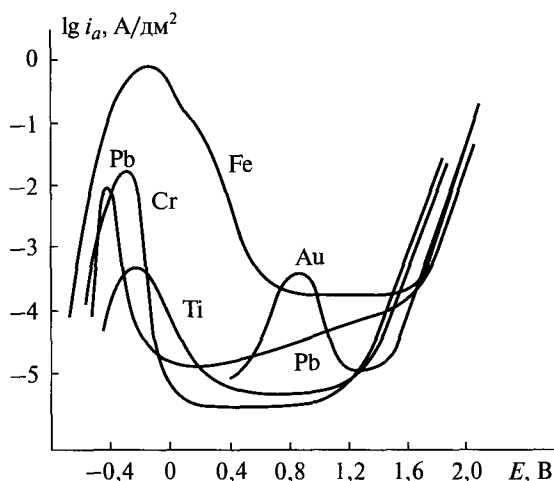


Рис. 2.27. Анодное поведение пассивирующихся металлов.

Несколько кривых, характеризующих анодное поведение некоторых металлов в растворах серной кислоты, приведены на рис. 2.27.

2.10. Нестационарные электрические режимы осаждения металлов

2.10.1. Виды нестационарных токов, средняя и допустимая плотности тока

При использовании форм тока, отличных от постоянного, в некоторых случаях удается получать более чистые, менее пористые, более твердые и коррозионностойкие покрытия. Наиболее распространены **импульсные режимы**, в которых применяются: 1) прямоугольные импульсы тока, чередующиеся с паузами, причем длительность паузы превышает длительность импульса, а плотность тока в импульсе значительно выше, чем рабочая плотность постоянного тока для такого же процесса; 2) такие же импульсы тока, чередующиеся с **анодными импульсами**, причем в анодном импульсе суммарное количество электричества много меньше, чем в катодном (такие режимы называют реверсивными); 3) катодные импульсы, чередующиеся с **паузами** и анодными импульсами; 4) импульсы повышенного тока на фоне

постоянного тока; 5) наложение переменного тока на постоянный; 6) сложные программируемые режимы. Некоторые формы тока приведены на рис. 2.28.

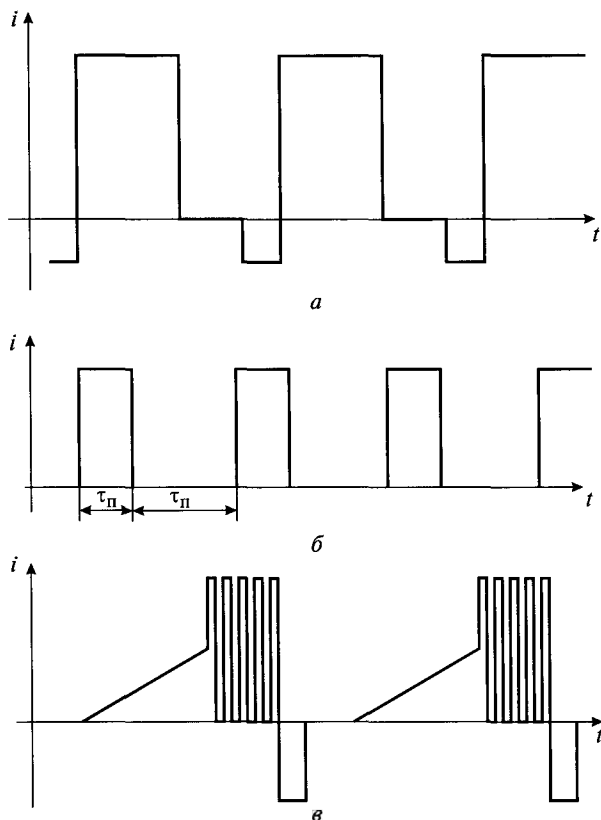


Рис. 2.28. Различные формы нестационарных токов (а, б, в).

При поочередном следовании катодных импульсов плотностью i_k и длительностью τ_k и анодных импульсов плотностью i_a и длительностью τ_a (включая случай пауз, т.е. $i_a = 0$) осадок металла образуется только при соблюдении условия $|i_k|\tau_k > |i_a|\tau_a$, т.е. осаждается металла больше, чем растворяется. При этом средняя за период плотность тока равна:

$$i_{\text{ср}} = (|i_k|\tau_k - |i_a|\tau_a) / (\tau_k + \tau_a). \quad (2.69)$$

Здесь в числителе стоит суммарное количество электричества, прошедшего за весь период, а в знаменателе — длительность этого периода.

Величина плотности тока в импульсе при этом может быть очень велика (на практике применяют плотности тока в 2–100 раз выше предельной). Однако длительность такого импульса должна быть очень короткой — тем короче, чем выше ток. На рис. 2.29 показано, как меняется прикатодная концентрация разряжающихся ионов во время импульсов и пауз. Уже при первом импульсе эта концентрация сильно уменьшается, так как ионы расходуются на образование покрытия. При последующей паузе (или анодном импульсе) происходит хотя бы частичное восстановление концентрации, но последующий импульс снова снижает концентрацию вблизи электрода. Следовательно, величины токов и длительностей импульсов должны быть подобраны так, чтобы концентрация не упала до нуля.

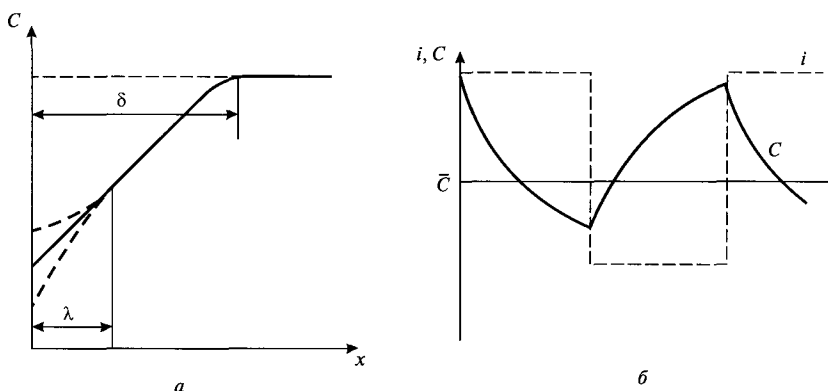


Рис. 2.29. Изменения концентрации вблизи поверхности электрода при реверсивном токе: *а* — образование нестационарного диффузионного слоя толщиной λ (β — толщина обычного стационарного диффузионного слоя), *б* — изменения во времени поверхностной концентрации ионов-реагентов (пунктир — кривая изменения плотности тока).

Максимальная допустимая средняя плотность тока в режиме импульсного тока (ИТ) или реверсивного тока (РТ) всегда меньше, чем предельная диффузионная плотность постоянного тока, но нередко ИТ или РТ оказывается более эффективным с точки зрения скорости осаждения. Качественно это связано с тем, что в случае постоянного тока вблизи диффузионной плотности тока работать нельзя, а на импульсных токах это оказывается возможным. Обычно максимально допустимая рабочая плотность тока составляет менее половины предельной диффузионной плотности тока, так как при более высокой i быстро развивается шероховатость поверхности. В импульсных режимах шероховатость развивается медленнее, и поэтому средняя плотность тока может быть выше.

2.10.2. Размер зерен осадков, распределение тока и металла при нестационарном электролизе

В условиях пониженной концентрации электролита у катода и повышении перенапряжения, что характерно для импульсных режимов, изменяются условия образования зародышей. При том же общем количестве осажденного металла число зародышей оказывается существенно больше. Например, при увеличении плотности тока в 2 раза скорость образования зародышей может возрасти в 10 и более раз. В результате кристаллы осадка получаются тем более мелкими, чем выше импульс катодного тока при постоянном количестве электричества в нем. А мелкозернистые осадки обладают более высокой твердостью, пластичны, имеют более низкие внутренние напряжения, менее пористы.

Применение анодных импульсов особенно эффективно с точки зрения получения гладких бездефектных осадков. По-видимому, анодным импульсом, в том числе и при наложении переменного тока, растворяются наиболее активные (дефектные), а также выступающие (геометрически) участки поверхности. Иначе говоря, если при катодном импульсе возникли выступы, способные в дальнейшем сформировать дендрит, то именно они и растворяются в первую очередь.

Еще одна интересная особенность РТ относится к системам с асимметричной поляризационной кривой. Если поляризуемость в катодный период выше, чем в анодный, то, как установил Р. Ю. Бек, РТ обеспечивает более равномерное распределение тока по сравнению с постоянным током. Более толстые участки осадка в анодный период растворяются значительно быстрее, чем тонкие, за счет большей неравномерности распределения тока во время анодного импульса по сравнению с катодным. Таким образом, если анодная поляризуемость мала, а катодная — велика, то осадок, полученный на РТ, оказывается более равномерным. Это распространяется как на микро-, так и на макрораспределение металла.

Наряду с этим на практике неоднократно отмечалась повышенная чистота осадков, полученных на РТ, и снижение наводороживания основы.

2.10.3. Получение композиционно-модулированных гальванопокровтий

При наличии в растворе двух видов ионов, каждый из которых способен электрохимически восстанавливаться, возникает принципиальная возможность получения как сплавов этих металлов (см. п. 2.11), так и последовательного осаждения слоев различного состава. При этом наблюдается интересная особенность: так как один из металлов всегда более положителен (например, медь положительнее никеля),

то при низких плотностях тока выделяется почти чистый положительный металл (назовем его А). По мере увеличения плотности тока начинает выделяться и второй металл — В. Поэтому, периодически изменяя плотность тока, получают чередующиеся слои разного состава. Такие осадки называют композиционно модулированными.

Этим способом к настоящему времени получены покрытия многих типов, например медь—никель, медь—кобальт, серебро—палладий.

При осаждении таких полислоистых композиций обычно пользуются двухимпульсными режимами, причем выделение положительного компонента происходит на импульсе с низкой плотностью тока, а отрицательного — на импульсе с высокой плотностью тока. Строго говоря, между такими слоями образуются и граничные области промежуточного состава. Кроме того, при выделении более отрицательного компонента всегда образуется его сплав с более положительным металлом.

Полислоистые покрытия можно получать и попеременным осаждением в двух или нескольких ваннах.

2.11. Особенности электроосаждения сплавов

Поскольку сплавы обладают более широким спектром свойств по сравнению с индивидуальными металлами, в гальванотехнике проявляется общая тенденция к замене чистых металлов сплавами (в том числе и с неметаллами). Осаждение сплавов является более сложным процессом и требует жесткого контроля условий осаждения и состава электролита. Кроме того, возникают дополнительные проблемы с работой анодов — наряду с обычными растворимыми и нерастворимыми анодами можно использовать комбинированные аноды из разных металлов.

По сравнению с областями применения чистых металлов можно специально отметить жаропрочные сплавы (на основе хрома), антифрикционные сплавы (на основе легкоплавких компонентов) и адгезионный сплав (латунь, применяемую для обеспечения сцепления металлов с резиной).

В настоящее время известны несколько сот сплавов, полученных электрохимическими методами. Из них больше всего сплавов на основе металлов группы железа, металлов первой группы, а также благородных металлов.

2.11.1. Парциальные поляризационные кривые

Наиболее распространенным экспериментальным методом, применяемым при изучении выделения сплавов, является выделение пар-

циальных поляризационных кривых для компонентов. Для этого сплавы осаждают из заданного раствора при различных фиксированных потенциалах, после чего выполняют химический анализ их состава. Определив по формуле (2.3) электрохимический эквивалент каждого из полученных сплавов $K_{\text{спл}}$, находят выход сплава по току:

$$ВТ_{\text{спл}} = M_{\text{спл}} F / (I \tau K_{\text{спл}}), \quad (2.70)$$

где $M_{\text{спл}}$ — общая масса покрытия; I — общий ток при осаждении; τ — длительность осаждения. А затем величину парциальной плотности тока каждого компонента как:

$$i_a = I K_{\text{спл}} / K_i \nu_i, \quad (2.71)$$

где ν_i — массовая доля данного компонента.

Полученные таким способом многочисленные данные показали, что парциальные кривые почти всегда отличаются от таких же кривых, но полученных при индивидуальном выделении компонентов. Если парциальная кривая смещена в положительную сторону по сравнению с индивидуальной, то говорят о деполяризации при выделении данного компонента в сплав, в противном случае — о сверхполяризации. Причины этих явлений многообразны и представляют в основном теоретический интерес.

2.11.2. Условия сплавообразования при электроосаждении

Выделение компактного осадка любого индивидуального металла из какого-либо электролита обычно происходит в интервале потенциалов не шире 0,3 В. За пределами этого рабочего интервала либо получаются низкокачественные покрытия, либо скорость процесса недопустимо низка. Поэтому чтобы два или более металлов могли одновременно выделяться с сопоставимыми скоростями, эти области потенциалов должны перекрываться.

В то же время, как видно из табл. 2.6, равновесные потенциалы могут различаться более чем на 2 В, и лишь немногие пары металлов имеют достаточно близкие потенциалы выделения.

В общем случае, с учетом перенапряжения выделения компонентов, условие образования сплава выражают как:

$$E = E_0(A) + RT/(n_A F) \ln a_A + \eta_A = E_0(B) + RT/(n_B F) \ln a_B + \eta_B, \quad (2.72)$$

где a_A и a_B — активности ионов-реагентов у электрода; $E_0(A)$ и $E_0(B)$ — стандартные потенциалы компонентов; η_A и η_B — соответствующие перенапряжения. Из этого выражения можно видеть, что для сближения потенциалов выделения различных компонентов необходимо

компенсировать различие $E_0(A)$ и $E_0(B)$ путем изменения перенапряжений и активностей компонентов. Обычно смещают в отрицательном направлении область выделения более положительного из двух металлов. Для этого пользуются тремя основными приемами.

1. Более положительный компонент (А) выделяют на предельном токе диффузии (рис. 2.30). В этом случае необходимый для выделения компонента (В) потенциал достигается в результате обеднения прикатодного слоя по ионам (А), в соответствии с уравнением Нернста. При этом в условиях выделения второго компонента металл (А) нередко не образует дендритного или порошкообразного осадка, несмотря на то, что выделяется на предельном токе. Как правило, концентрацию компонента (А) в растворе в этом случае делают низкой.

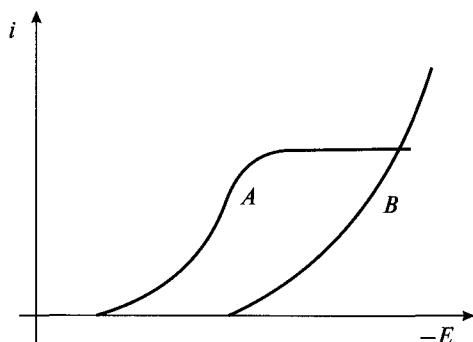


Рис. 2.30. Образование сплава при выделении положительного компонента (А) на предельном токе.

2. В раствор вводят ПАВ, которое обладает избирательным действием, а именно сильно ингибирует процесс выделения (А), слабо ингибируя выделение (В).
3. В раствор вводят лиганды, образующие прочные комплексные соединения с ионами (А), в результате чего перенапряжение выделения (А) сильно возрастает. Чаще всего для этого используют цианиды, аммиакаты, триполифосфаты, трилон Б, различные органические кислоты и другие вещества.

Наряду с этим в определенной степени формированию сплавов способствуют нестационарные электрические режимы, перемешивание, повышение температуры и некоторые другие факторы. В целом каждый конкретный случай выделения сплава требует индивидуального анализа характера разряда каждого из компонентов с учетом особенностей состава и структуры поверхности катода, состава раствора, строения двойного слоя, заряда поверхности, термодинамических функций сплавообразования (энергии и энтропии смешения).

При этом сплавы могут принадлежать к различным структурным типам, и от этого зависят их свойства. Различают четыре основных структурных типа сплавов — сплавы типа твердых растворов, типа механической смеси, типа интерметаллического соединения, а также аморфные и смешанные сплавы. Этот вопрос рассмотрен в гл. 4.

2.12. Особенности электроосаждения из комплексных электролитов и в присутствии ПАВ

Если в растворе содержатся лиганды (адденды) L , образующие комплексные соединения с ионами выделяемого металла M , то концентрация свободных ионов становится очень низкой и поэтому потенциал выделения металла резко (на сотни милливольт, а иногда более чем на вольт) смещается в отрицательном направлении. Это позволяет получать особенно мелкокристаллические покрытия. Обычно одновременно могут присутствовать несколько типов комплексных ионов ML_i , различающихся величиной i ($i = 1, 2$ и т.д.), один из которых разряжается на электроде. При разряде такого комплекса выделяется металл и освобождаются свободные лиганды, которые частично уходят обратно в раствор и могут там присоединяться к другим ионам, частично же адсорбируются на электроде. Разряду комплексной частицы может предшествовать стадия потери части (одного-двух) лигандов, которую обычно рассматривают как химическую реакцию — гомогенную, если этот процесс происходит в объеме электролита, и гетерогенную, если отщепление имеет место уже на поверхности катода.

Разряд комплексов описывается теми же уравнениями, что и разряд простых (гидратированных) ионов, однако требует учета того, что эти частицы могут иметь отрицательный заряд, затрудняющий их приближение к катоду (миграционная составляющая противоположна диффузионной). В некоторых случаях в зависимости от концентрации раствора или от плотности тока может меняться вид разряжающихся комплексов и, соответственно, кинетика процесса. Кроме того, процесс осложняется адсорбцией лигандов на катоде и их включением в состав покрытий. Поляризация, как и поляризуемость, при разряде комплексных ионов обычно выше по сравнению с разрядом простых ионов. Тем не менее принципиальной разницы в кинетике и технологии электроосаждения из простых и из комплексных электролитов нет.

Поверхностно-активные вещества, которые вводят в качестве блескообразователей или с другими целями, также адсорбируются на

поверхности катода, как это рассмотрено выше, смещая потенциал выделения металла в отрицательном направлении на 0,1–0,2 В, т.е. слабее по сравнению с комплексными соединениями. Многие из этих веществ расходуются во время электроосаждения — либо включаются в состав покрытия, либо электрохимически превращаются в другие вещества. Поэтому необходимо периодическое корректирование растворов по добавкам. Для разных типов добавок частота корректировки различна; обычно указывают количество электричества в ампер-часах на литр, после прохождения которого необходимо ввести определенное количество добавки. Наиболее быстро расходуются выравнивающие добавки. В качестве примера можно указать, что при никелировании расход бутиндиола составляет примерно 30 мг/А-ч, сахарина — 10 мг/А-ч, фталимида — 5 мг/А-ч.

Кроме требования корректирования, добавки, включаясь в осадок, в большинстве случаев ухудшают некоторые их свойства, поэтому если требуется надежное получение достаточно чистого металла (например, для обеспечения определенных электрических свойств покрытия), то лучше пользоваться растворами без органических добавок.

2.13. Композиционные гальванические покрытия

Композиционными называют гальванопокрытия, содержащие, наряду с электрохимически выделяемым металлом или сплавом, также твердые частицы. Такими частицами могут быть оксиды (алюминия, циркония, железа и др.), карбиды (кремния, вольфрама), бориды, сульфиды, а также графит или алмаз. В процессе электроосаждения они захватываются растущим осадком. Используют частицы не только равноосные с поперечными размерами 10^{-6} – 10^{-2} см (чаще всего около 1 мкм), но и в форме волокон. Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают либо из электролитов-суспензий, в которые вводится взвесь твердых частиц (до 100 г/л), либо из электролитов, в прикатодном слое которых твердые частицы образуются («выпадают») во время электролиза, например, в результате подщелачивания.

Металл или сплав называют **матрицей**, включенные частицы — **дисперсной фазой**. Объемная доля дисперсной фазы может быть различной, но, как правило, не превышает 30%, так как при большем содержании дисперсной фазы матрица теряет непрерывность и не может создать единую «каркасную» структуру.

Процесс выделения основного металла при образовании КЭП обычно мало отличается от аналогичного процесса в отсутствие дисперсной фазы. Некоторые отличия связаны, в частности, с возмож-

ностью абразивного активирования поверхности твердыми частицами, а также с присутствием некоторых дополнительных добавок, способствующих включению дисперсной фазы в матрицу.

Процесс включения частиц в матрицу состоит из стадий их переноса в прикатодную область, прилипания к катоду (с последующим выдавливанием прослойки электролита между частицей и электродом) и, наконец, зарастивания частицы металлом. Каждая из этих стадий имеет свои особенности и зависит и от состава раствора, и от всех условий электролиза. Обычно для получения КЭП требуется интенсивное перемешивание электролита-суспензии.

Получаемые при этом покрытия обладают высокой износостойкостью, иногда жаростойкостью, прочностью или низким коэффициентом трения.

2.14. Различные способы нанесения покрытий

2.14.1. Осаждение на изделия, подвешенные в электролите

Классический способ нанесения гальванопокрытий состоит в осаждении металла на изделия (детали, образцы и т.д.), находящиеся на подвесках, совмещающих две функции — закрепления изделий и подвода к ним тока (впрочем, эти функции могут быть и разделены). Подвески изготавливают разнообразных конструкций и видов, в зависимости от формы и размера деталей, размеров ванн и т.д. Особенность этого метода состоит в том, что всегда необходимо предусматривать наличие слоев электролита над верхней и под нижней деталями (5–10 см). Кроме того, должен быть обеспечен хороший контакт подвески с катодной штангой и деталей с подвеской. При правильном расположении деталей на подвесках они не должны образовывать друг по отношению к другу биполярных электродов (когда некоторая часть поверхности детали начинает работать как анод). Следует обеспечить и надежную изоляцию материала подвесок.

2.14.2. Осаждение в барабанах и колоколах

Кроме вышеуказанного обычного метода осаждения, широко распространено нанесение покрытий на мелкие детали, находящиеся насыпью во вращающихся барабанах и колоколах. Главным образом этот метод используется для цинкования, никелирования и хромирования крепежных деталей. Особенно удобны погружные (а не заливные) барабаны с различной перфорацией стенок.

Практика показывает, что при использовании этого метода важно загружать аппарат не менее чем на треть и не более чем наполовину. При этом желательно пользоваться анодами, загруженными в титановые корзины. Операции обезжиривания и травления также следует проводить во вращающихся установках.

Нередко для нанесения покрытий в барабанах используют те же растворы, что и в стационарных ваннах. Действительно, процесс выделения металла не зависит от того, в каком аппарате ведется осаждение. Однако для этого способа разработаны несколько иные составы растворов, отличающиеся главным образом более высокой электропроводностью.

2.14.3. Локальное (селективное) осаждение

Иногда бывает необходимо покрывать только часть поверхности изделий. Для этого применяют различные лаки, изолирующие непокрываемую часть, а также маски и прижимные устройства. При этом электролит подается непосредственно в зону осаждения, что позволяет достичь довольно высоких скоростей нанесения покрытия. В этом случае особенно важно, чтобы материал лаков и масок не взаимодействовал с электролитом, поэтому особо агрессивные растворы неприемлемы.

2.14.4. Селективное электронатирание

Электронатирание отличается тем, что анод играет роль электрода-инструмента, находится в изолированном держателе и отделен от катода пористой прокладкой, через которую электролит прокачивается. Анод непрерывно перемещается относительно катода (или катод вращается относительно неподвижного анода), а электролит стекает в сборник, откуда циркуляционным насосом вновь подается через фильтр и «кондиционер» в зону процесса для повторного использования.

При этом применяются более высокие плотности тока по сравнению с традиционными методами. Раствор не корректируют, а используют до достижения некоторого предельного количества (обычно около 50) ампер-часов на литр. Поэтому составы растворов для электронатирания сильно отличаются от традиционных.

Наиболее широко используют метод электронатирания для осаждения железа с целью восстановления изношенных частей деталей, особенно валов, осей, цилиндров и т.д., которые могут вращаться во время процесса электронатирания. Кроме железа, электронатиранием наносят никель, цинк и медь, а также сплавы никель—кобальт.

2.15. Нарушения процессов нанесения покрытий

Каждый процесс имеет множество индивидуальных особенностей, однако некоторые из распространенных нарушений нормальной технологии свойственны практически всем процессам. В данном разделе рассматриваются наиболее общие нарушения.

1. Чаще всего наблюдаются нежелательные явления, связанные с **плохой адгезией нанесенного металла, самопроизвольное отслаивание покрытия либо отслаивание при его механической полировке, а также шелушение или растрескивание.**

Причин этого может быть несколько, главная из которых — некачественная подготовка поверхности, в частности остатки жира или оксидов. Возможно также, что недостаточной оказалась промежуточная промывка или в раствор попали нежелательные примеси. При покрытиях с высокими внутренними напряжениями отслаивание наблюдается в случае слишком толстых осадков. Кроме того, мог быть нарушен режим загрузки деталей (загружали в отсутствие тока) или имели место перерывы тока, например, из-за плохих контактов. Иногда причиной отслаивания, а также повышенных ВН является пониженная температура раствора.

2. **Дендриты, сильная шероховатость и «пригар» на краях и выступающих частях покрываемых деталей** обычно возникают при нарушении электрического режима, а именно при повышенной плотности тока (возможно, неверно была определена площадь рабочей поверхности катода). Это же происходит и при слишком малом межэлектродном расстоянии или слишком неравномерном распределении тока. Для устранения таких неполадок следует снизить плотность тока либо ввести дополнительные катоды или экраны, а также увеличить расстояние между анодом и подвесками.

3. **Грубая шероховатость всей поверхности, темный цвет покрытия** указывают на наличие твердых механических примесей в электролите, чаще всего частиц анодного шлама. В этом случае достаточно отфильтровать весь раствор и, если необходимо, заменить анодные чехлы.

4. Если имеет место **питтинг (точечное изъязвление), повышенная хрупкость, на покрытии возникают темные полосы, оно имеет неравномерный цвет и сероватый оттенок**, то это свидетельствует о наличии органических примесей в растворе, недостаточном перемешивании, завышенной плотности тока или изменении pH электролита. Для очистки от органики необходимо обработать раствор активированным углем, как это описано в гл. 3. Иногда причиной таких явлений могут быть присутствующие в растворе ионы посторонних металлов. Это устраняется проработкой раствора током; это также описано в гл. 3.

5. **Понижение блеска покрытий**, особенно в углублениях и при пониженной плотности тока, говорит о снижении концентрации блескообразующей добавки ниже допустимой величины. Обычно это происходит, если не было выполнено плановое корректирование после пропускания известного количества ампер-часов электричества. Тогда необходимо провести корректирование состава раствора по блескообразователю, доведя ее концентрацию до верхнего допустимого предела концентраций.

6. **Пассивация анодов**, приводящая к очень высокому напряжению на ванне и зачастую к невозможности обеспечения правильного электрического режима осаждения, возникает вследствие неверно выбранной анодной плотности тока (как слишком высокой, так и слишком низкой), а также из-за недостатка веществ, активирующих растворение анодов. Это могут быть хлориды, свободный цианид, фторид, а также другие вещества (в зависимости от типа электролита). Иногда солевая пассивация анодов возникает при повышенной общей концентрации электролита.

7. **Неполное (т.е. не по всей поверхности) или сильно неравномерное покрытие** возникает при взаимном экранировании деталей на подвесках, неудачном расположении анодов, а иногда просто при низкой плотности тока. Если же покрытие вообще отсутствует или имеет очень малую толщину (и при этом может шелушиться), то, скорее всего, детали имеют плохой контакт с подвесками либо в процессе осаждения ток прерывался.

8. Иногда низким качеством отличаются осадки, формируемые из **свежеприготовленного раствора**. Это является следствием присутствия разнообразных примесей. Видимо, очистка и предварительная проработка раствора не были проведены или оказались недостаточными. Это может случиться, например, при смене поставщика реактивов или вообще при использовании новой партии реактива, которая может оказаться более загрязненной, чем предыдущие. Тогда необходимо дополнительно проработать раствор при низкой плотности тока.

9. Напротив, при длительной эксплуатации одного и того же раствора (особенно при работе с нерастворимыми анодами) наблюдается **резкое снижение выхода по току, иногда сопровождаемое и ухудшением внешнего вида покрытий**. Это говорит о понижении содержания осаждаемого металла в растворе, которое можно устранить простой корректировкой электролита.

10. Еще одной частой причиной получения некачественных покрытий является недостаточная **промежуточная промывка** детали или накопление вредных примесей в ванне промывки. Обычно приходится находить компромисс между необходимостью тщательной многократной промывки и требованием экономии воды. В настоящее время

разработаны удобные и экономичные схемы промывки, позволяющие совместить эти требования.

11. Кроме указанных общих неполадок, каждый конкретный процесс имеет и свои индивидуальные, которые выражаются в появлении полос, питтинга или налета на изделиях, низком сцеплении покрытия, «пригаре», темном цвете и т.д. Эти дефекты в большинстве случаев обусловлены отклонениями в составе раствора или режима осаждения. Наиболее часто это неправильная величина pH (слишком много или мало кислоты либо щелочи, недостаточное буферирование), неверная температура, накопление нежелательных примесей, выработка добавок, завышенная или заниженная плотность тока. Так, в растворах хромирования чаще всего причиной нарушений является неправильное содержание сульфата или фторида. В случае меднения часто нарушается соответствие плотности тока и содержания ионов меди.

ГЛАВА 3

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛАМИ И СПЛАВАМИ

3.1. Подготовка поверхности основы перед нанесением покрытия

3.1.1. Обезжиривание

Покрытие можно наносить только на чистую поверхность металла. В реальных условиях она бывает загрязнена — главным образом смазками и оксидами, количественный и качественный состав которых зависит от предыстории покрываемого изделия.

Очистка поверхности начинается с ее обезжиривания, которое обычно производится в растворах, содержащих щелочь. Обезжиривающее действие щелочных растворов основано на омылении жиров, т.е. их превращении в растворимые мыла. Однако некоторые жировые вещества не омыляются, и необходимо их предварительно удалить с помощью растворителей.

Для этого используют органические растворители — хлорированные или фторхлорированные углеводороды, чаще всего тетрафторэтилен или перхлорэтилен, к которым иногда добавляют стабилизирующие присадки (типа СТАТ-1), а также этанол. Температуру не следует поднимать выше 60 °С. В трихлорэтилене не следует обезжиривать алюминиевые и магниевые сплавы (в тетрахлорэтилене — можно).

Следующим этапом является обезжиривание в щелочных ваннах, которые содержат углекислый натрий (сода), тринатрийфосфат (или пирофосфат натрия), жидкое стекло (метасиликат натрия), натриевую щелочь (гидроксид натрия NaOH), а также органические поверхностно-активные добавки (ПАВ). При составлении раствора щелочь растворяют в последнюю очередь, добавляя ее понемногу. В зависимости от содержания NaOH растворы могут быть сильно-, средне- и слабо-щелочными (в случае сплавов алюминия и цинка щелочь следует вообще исключить или вводить в концентрации не более 1 г/л). Достаточно универсальным является раствор, содержащий 10 г/л щелочи, 40 г/л кристаллической соды и 40 г/л тринатрийфосфата. Длительность химического обезжиривания зависит от степени загрязнения и составляет для сталей 5—30 минут, для цветных металлов — от не-

скольких секунд до 5 минут, рабочая температура около 70 °С. Наилучшие результаты получаются при наложении ультразвука (0,5–3 Вт/см², частота 20–30 кГц).

Наряду с химическим обезжириванием используют электрохимическое обезжиривание — последовательно катодное и анодное. В этих процессах на поверхности выделяются газы — соответственно водород и кислород, причем их пузырьки, отделяясь от поверхности, захватывают примеси, переводя их в раствор. Электрохимическое обезжиривание проводят при температуре около 70 °С и плотности тока 3–6 А/дм². Длительность катодного обезжиривания 1 минута, анодного — 5–20 секунд (в случае стали — 4–5 минут).

При анодном обезжиривании может произойти частичное окисление поверхности (а в случае олова, цинка или хрома — и их растворение, поэтому указанные металлы анодно обезжиривать не следует), а при катодном на поверхности могут осесть следы металлов, содержащихся в растворе. Недостатком катодного обезжиривания является и возможность наводороживания стальной основы. Поэтому сталь лучше обезжиривать только анодно, а цветные металлы — катодно, с последующим кратким переключением на анод. При анодном обезжиривании использование метасиликата натрия нежелательно.

В растворы обезжиривания добавляют смачиватели типа синтанола ДС-10, ОП-7, ОП-10, сульфонола НП-3, которые значительно улучшают моющую способность этих растворов, так как препятствуют слипанию мелких капелек жира в моющем растворе. Оптимальная концентрация этих поверхностно-активных веществ около 1 г/л. Выпускается также специальный обезжириватель ДВ-301, в присутствии которого возрастает маслостойкость растворов, т.е. они дольше сохраняют работоспособность. В случае образования большого количества пены в растворы вводят пеногасители (выпускаются специальные вещества типа КЭ10-21).

3.1.2. Травление

Оксидные и некоторые другие находящиеся на поверхности металла соединения не удаляются при обезжиривании. Поскольку, как и органические загрязнения, они могут резко ухудшить сцепление покрытия с поверхностью (а иногда и затруднить сам процесс выделения металла), их удаляют путем травления поверхности в достаточно агрессивных растворах.

Характер обработки поверхности с целью удаления оксидных пленок (травление), а также активирования поверхности перед нанесением покрытия сильно зависит от материала основы — в большей степени, чем процесс обезжиривания. Тем не менее можно отметить, что все эти растворы содержат в качестве важнейших компонентов

либо смеси кислот (серной, соляной, азотной, фосфорной, плавиковой), либо щелочь — гидроксид натрия. Предпочтительны кислые растворы, однако щелочные можно применять для предварительной обработки (разрыхления оксидного слоя) сильно окисленных поверхностей. Кроме того, для добавления к травильным растворам выпускаются довольно разнообразные присадки, которые проявляют ингибирующие свойства (существенно уменьшают скорость растворения металла, не влияя на скорость удаления оксида) и снижают расход травящего раствора. Эти вещества (типа ПБ-5 и др.) следует добавлять в соответствии с рекомендациями производителя.

а) травление сплавов железа

Обычно для снятия окалины и поверхностных пленок с поверхности **обычных сталей и чугуна** применяют растворы серной и соляной кислот, к которым добавляют ингибиторы, замедляющие подтравливание основного металла. Достаточен раствор 100–150 г/л серной кислоты. Иногда к нему приходится добавлять 50–70 г/л азотной кислоты. Для менее жесткого травления к раствору H_2SO_4 добавляют ингибитор КИ-1 (5 г/л) и 150 г/л поваренной соли или 1 г/л иодистого калия. Травление ведется при нагревании раствора до 60 °С. Длительность травления может достигать десятков минут.

При травлении обычно образуется шлам, который иногда удаляют механически, но возможно и химическое удаление в смеси серной и азотной кислот (по 80 г/л) при комнатной температуре или слабом нагреве.

В случае **коррозионностойких сталей** часто приходится сначала разрыхлять слой оксида перед его снятием. Разрыхление проводится в растворе 200 г/л серной кислоты при 50–70 °С в течение 30–40 минут. Дальнейшее травление можно вести при комнатной температуре в смеси серной и азотной кислот (по 100 г/л) с добавкой 20 г/л плавиковой кислоты или фторида натрия.

б) травление цветных металлов

Предварительное травление **меди и ее сплавов** (после термообработки или хранения) осуществляют в растворе 200–300 г/л серной кислоты при 50–70 °С. Последующее матовое травление поверхности ведется при комнатной температуре сначала в растворе ≈ 700 г/л нитрата аммония (или нитрата натрия), а затем — без промывки — в растворе ≈ 700 г/л серной кислоты либо 1300 г/л ортофосфорной кислоты в течение 15–20 минут. Для блестящего травления используют раствор, содержащий 1000–1100 г/л серной кислоты и 250–300 г/л нитрата аммония. Вместо нитрата аммония можно добавить 50 г/л азотной кислоты и 10 г/л поваренной соли. Хорошим составом для травления медных сплавов является раствор, содержащий 100 г/л серной кислоты

и 50 мл/л перекиси водорода. Более жесткое травление можно осуществить в смеси одинаковых объемов серной кислоты, азотной кислоты и воды.

Детали из **алюминия и его сплавов** можно травить в растворе 60 г/л едкого натра при 40–50 °С, причем к растворам добавляют агар-агар (как ингибитор травления), а также 2–3 г/л глюконата натрия (для повышения растворимости образуемых солей).

Алюминиевые сплавы с высоким содержанием кремния лучше травить при 70° в растворах, содержащих 50–150 г/л HF и 400–800 г/л азотной кислоты (оптимальное соотношение компонентов зависит от состава сплава).

Магниевые сплавы травят при 20–30 °С в растворах азотной кислоты (50–100 г/л), а шлам удаляют в растворе хромовой (или плавиковой) кислоты. **Свинцовые сплавы и припои** лучше всего травить в разбавленной (1:4) плавиковой или (1:10) борфтористоводородной кислоте. **Молибден, вольфрам** и сплавы на их основе травятся в подогретом растворе 70 г/л серной и 70 г/л азотной кислот с добавлением небольшого количества фторида (5–6 г/л).

Травление **титановых сплавов** проводят в концентрированных растворах серной кислоты (до 1000 г/л) как при комнатной температуре, так и при нагревании. В раствор можно добавить 30–40 г/л поваренной соли и/или фторида натрия. Если оксидную пленку на титане предварительно обработать (разрыхлить) в очень горячем щелочном растворе (600 г/л гидроксида натрия и 200 г/л нитрата натрия) или в расплавленной щелочи, то травление можно проводить в более разбавленном растворе (120 г/л серной и 70–80 г/л плавиковой кислот).

Еще один способ обработки титана заключается в травлении его поверхности в смеси 200 г/л азотной и 10 г/л плавиковой кислот (20–25 °С, 1 минута), с последующей (после промывки холодной водой) обработкой в течение 20 минут при 50 °С в растворе 550 г/л серной и 250 г/л соляной кислот.

Детали из **цинкового литья** после обезжиривания обычно достаточно обработать в течение 1–2 минут в слабом (20 г/л) растворе серной кислоты.

3.1.3. Дополнительная подготовка поверхности

В качестве дополнительной подготовки поверхности применяют электрохимическое полирование, цинкатную обработку и декапирование или активирование.

Основным компонентом растворов для **электрополирования** является фосфорная кислота (900–1200 г/л), к которой добавляют хромовый ангидрид (50–70 г/л) и серную кислоту (250–500 г/л). Желательно,

чтобы содержание воды в растворе не превышало 20% по массе. В таких растворах можно при температуре 60–70 °С анодно полировать и сталь, и сплавы меди, и сплавы алюминия. При правильном подборе условий (анодной плотности тока и температуры) поверхность за несколько минут приобретает гладкость и блеск, причем особенно хорошо сглаживаются шероховатости с малым шагом. Анодная плотность тока при этом составляет 10–30 А/дм², но процесс лучше контролировать не по плотности тока, а по напряжению на ванне, которое в каждом конкретном случае можно подобрать опытным путем. Длительность процесса до 10 минут. Иногда полезно применять прерывистый ток (с интервалами между импульсами 20–30 секунд).

Катоды при электрополировании используют свинцовые, алюминиевые или из нержавеющей стали.

Механизм образования блестящей поверхности при электрополировании сходен с механизмом блескообразования в катодных процессах. Основную роль при этом играет вязкая приэлектродная пленка, затрудняющая отвод продуктов растворения от поверхности анода в глубину раствора.

В некоторых случаях для обеспечения сцепления покрытия с основой, особенно при осаждении на алюминиевые и магниевые сплавы, вводится операция контактного выделения цинка из цинкатного или кислого раствора (цинкатная обработка), описанная в п. 3.12. По-видимому, она не является обязательной, так как имеются электролиты, позволяющие непосредственно наносить покрытия на алюминиевые сплавы и другие основы. Ряд таких растворов разработан Ю. Я. Лукомским.

3.2. Медь и ее сплавы с цинком, оловом и никелем

3.2.1. Свойства и области применения медных покрытий

Медь является относительно недорогим металлом, при этом медные покрытия наносятся на многие основы, не создавая трудных технологических проблем. Поэтому медь является одним из основных компонентов двух-, трех- и полислойных покрытий. Кроме того, медь наравне с серебром применяется как электропроводящий слой.

Достоинства

1. Медь очень хорошо полируется, легко деформируется, пластична, пригодна для различных видов механической обработки, переносит глубокую вытяжку и развальцовку.
2. Непосредственно после осаждения легко паяется.

3. Медные покрытия имеют высокое сцепление почти со всеми металлами.
4. Имеет самую высокую, наряду с серебром, удельную электропроводность и теплопроводность, пригодна для изготовления печатных плат и волноводов.
5. Как локальное покрытие предохраняет сталь от науглероживания при цементации.
6. Незаменима в качестве компонента многослойных покрытий, особенно медь—никель—хром.
7. Имеет низкие внутренние напряжения, допускает получение очень толстых ненапряженных покрытий, например для гальванопластики.

Недостатки

1. Покрытия химически малостойки, в том числе в обычной атмосфере, не обеспечивают электрохимической защиты; в качестве самостоятельного защитно-декоративного покрытия медь может применяться только с последующим нанесением лака.
2. Мало подходит для герметичных соединений, например для покрытия сварных швов.
3. Легко диффундирует в другие металлы, требует нанесения барьерных слоев, особенно при эксплуатации в условиях высоких температур.
4. Покрытия, хотя и пригодны под пайку, с припоями могут образовывать интерметаллиды, ухудшающие паяемость.
5. Медь нестойка в контакте со многими органическими веществами.

В соответствии с этими свойствами медные покрытия наиболее широко используют как подслои для нанесения других металлов и как материал для гальванопластики. Кроме того, медь (около 10 мкм) наносят на стальные изделия перед их механической вытяжкой для увеличения пластичности. В полиграфической промышленности покрывают медью валы для глубокой печати, в электротехнике медь наносят на углеграфитовые электроконтактные щетки. При производстве печатных плат медь применяется как основной токонесущий слой.

3.2.2. Составы растворов

Широко распространены сульфатные, цианидные и дифосфатные (пирофосфатные) электролиты меднения. Растворы на основе этилендиамина, а также аммиакатные, фторборатные и другие по разным причинам используют значительно реже.

Наиболее распространенные составы (в г/л) представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Ком- поненты и условия осаждения \ № раствора	1	2	3
Сульфат меди (пентагидрат)	180–240	50–70	40–80
Серная кислота	50–60	180–200	—
Пирофосфат калия	—	—	300–400
Сульфосалицилат натрия	—	—	20–30
Температура	20–40	20–40	20–60
pH	—	—	8–9
Плотность тока, А/дм ²	1–10	0,5–3,0	0,5–2,0

Ком- поненты и условия осаждения \ № раствора	4	5	6
Цианистая медь	50–70	25–30	120
Цианистый натрий	10–20	6–8	135
Гидроксид натрия	—	5–10	42
Температура	40–50	15–55	70–80
pH	10–11	—	—
Плотность тока, А/дм ²	1,0–4,0	0,3–2,0	5–10

Примечания.

1. В сульфатные растворы, содержащие блескообразующие добавки, необходимо добавить 0,05–0,1 г/л хлорида натрия.
2. В цианидные растворы допускается введение до 1 г/л тиосульфата натрия или до 7 г/л сульфита натрия.
3. В пирофосфатные растворы иногда вводят до 20 г/л лимонной кислоты и 0,02 г/л селенита натрия.
4. Электролит № 2 пригоден для покрытия печатных плат и других изделий электроники.
5. Вместо цианида натрия можно использовать цианид калия.
6. Для непосредственного меднения алюминия и его сплавов можно использовать раствор № 3 с добавкой 2 г/л фторида аммония или калия.

Меднение при комнатной температуре можно производить при 1–2 А/дм² в отсутствие перемешивания, а при перемешивании — при 5–6 А/дм². Нагревание позволяет повысить плотность тока еще

в 1,5–2 раза. В ряде случаев отмечалось положительное влияние различных импульсных токовых режимов.

3.2.3. Приготовление растворов

Сульфатные растворы (№ 1–2) готовят следующим образом. В воде, взятой в количестве около 0,6 от необходимого объема электролита, растворяют серную кислоту (добавляя ее понемногу и при непрерывном перемешивании). Раствор при этом сильно нагревается. Затем к этому раствору добавляют необходимое количество пентаводной сернокислой меди (медного купороса) и доливают воду до заданного объема. Полученный раствор очищают активированным углем, который добавляют из расчета 2–3 г/л. Раствор с углем перемешивают в течение 1–2 часов, после чего фильтруют и затем прорабатывают при катодной плотности тока 1 А/дм².

Для приготовления цианидных электролитов (4–6) сначала растворяют цианистый натрий (или калий), после чего при перемешивании в том же растворе растворяют цианистую медь. Раствору дают отстояться и переливают его в рабочий электролизер, куда добавляют остальные компоненты в порядке их перечисления в рецептуре. Полученный раствор доводят до нужного объема, очищают активированным углем (достаточно перемешивание с 2 г/л угля в течение 30 минут с последующей фильтрацией) и прорабатывают при плотности тока не выше 0,3 А/дм². Длительность проработки во всех случаях определяется качеством получаемых пробных покрытий.

Более сложным является процесс приготовления пирофосфатного электролита (№ 3). Сначала отдельно растворяют в небольших количествах воды пентаводную сернокислую медь и пирофосфат калия (примерно 2/3 по массе от массы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и сливают вместе эти два раствора. При этом выпадает осадок пирофосфата меди, которому дают отстояться. Раствор сливают декантацией, а осадок несколько раз промывают горячей водой. Такой свежесосажденный пирофосфат меди легко растворяется в отдельно приготовленном растворе остальной части пирофосфата калия. Затем в полученный электролит вводят остальные компоненты (в виде растворов) и доводят объем до заданного. При необходимости корректирования pH пользуются пирофосфорной кислотой или 15–20%-м раствором гидроксида калия. Раствор можно готовить и из пирофосфата натрия, но это менее желательно.

3.2.4. Механизм осаждения

При осаждении меди из сульфатных растворов выделение металла происходит из гидратированных ионов Cu^{2+} в две стадии: $\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$. Медленной является первая стадия; стандартная плотность

тока обмена для нее составляет около $2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, в то время как для второй стадии — не менее 2 А/см^2 . Растворы содержат некоторое количество однозарядных ионов меди, которые образуются и при растворении анода. Вообще, однозарядная медь всегда образуется по реакции диспропорционирования $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$, когда раствор на основе двухзарядных ионов контактирует с металлической медью. При повышении температуры это равновесие смещается вправо, т.е. концентрация однозарядной меди в горячих растворах выше. Определенную роль в процессах меднения из серно-кислых растворов играют ионы хлорида, которые обычно вводят (особенно в растворы с блескообразователями) в количестве около 70 мг/л.

Разряд меди в цианистых электролитах происходит, в зависимости от плотности тока, из частиц CuCN или из ионов $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$. Медь в этих частицах однозарядна, поэтому ее электрохимический эквивалент в цианидных растворах вдвое выше по сравнению с сульфатными.

В случае пирофосфатных растворов предположительным катодным процессом является разряд пирофосфатного комплекса двухзарядной меди $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$.

3.2.5. Особенности

В большинстве случаев медь осаждается и растворяется с очень высоким выходом по току, при довольно хорошей рассеивающей способности. Очень надежные и имеющие высокую РС цианидные растворы не всегда применимы вследствие их высокой щелочности, сульфатные — напротив, из-за высокой кислотности. Недостатком нейтральных дифосфатных растворов является их низкая производительность. Выход по току в цианидных растворах составляет около 70–80% (и сильно зависит от состава раствора и плотности тока), в сульфатных и дифосфатных — почти 100%.

3.2.6. Аноды

Аноды в электролитах меднения, как правило, не создают значительных проблем. Однако следует учитывать, что в кислых ваннах лучше использовать фосфорсодержащие аноды (они дают меньше шлама).

3.2.7. Добавки

Используемые в настоящее время кислые растворы для осаждения меди обычно содержат одновременно несколько типов добавок. Один из этих типов, называемый «носителем», представляет собой поли-

этиленгликоль или другой сходный полимер (полиалкиленгликоль) с молекулярной массой 1000–6000. Далее, в состав добавки входит выравнивающий агент («выравниватель»), который расходуется на катоде (соосаждается и/или восстанавливается) на предельном диффузионном потоке и при этом увеличивает катодную поляризацию, так как сильно адсорбируется на поверхности катода, частично ее блокируя. Выравниватели довольно многочисленны — в случае меди это обычно органические сульфокислоты или амины. Наконец, блескообразователи — это чаще всего соединения, содержащие дисульфидные группы. Наряду с этим в растворах меднения до сих пор успешно используют разнообразные производные тиомочевины и желатин. Работа добавок сильно зависит от присутствия в растворе меднения ионов хлорида, поэтому обычно ведется жесткий контроль концентрации хлорида, которая должна составлять примерно 70 мг/л.

Цианидные растворы меднения работают в значительно более отрицательной области потенциалов, поэтому они требуют применения других типов добавок. В частности, применяются неорганические добавки, дающие при их диссоциации ионы таллия, селена, теллура, свинца, мышьяка, сурьмы, многие серосодержащие соединения, азот- и серосодержащие гетероциклические органические соединения.

В пирогосфатные растворы часто вводят селенистокислый калий или натрий.

Согласно данным Е. А. Нечаева, наиболее эффективные добавки для меднения имеют потенциал ионизации около 7,2 эВ.

3.2.8. Снятие недоброкачественных покрытий

Проще всего удалить медное покрытие в растворе 250 г/л триоксида хрома CrO_3 с добавлением 100 г/л сульфата аммония (при комнатной температуре).

3.2.9. Сплавы медь—цинк (латунь)

Как желтая, так и белая латунь (содержание цинка соответственно 30–40 и 75–95%) применяются в качестве защитно-декоративных для нежестких условий, а также как более дешевая замена никелевого подслоя под хром. Латунь, содержащая 30% цинка, используется для покрытия стали при последующем обрешинивании, так как резко улучшает сцепление между резиной и металлом.

Наиболее употребительные составы растворов для латунирования приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Компоненты \ № раствора	1	2	3
Цианистая медь	25–30	30–35	15–20
Цианистый цинк	8–12	8–12	80–85
Цианистый натрий	10–20	20–25	30–35
Гидроксид натрия		5–10	50–60
25%-й раствор аммиака (мл/л)	1–3	3–5	1–3
Карбонат натрия	10–20	6–8	—
Температура	20–40	25–40	25–40
Плотность тока	1,5–2,5	0,3–0,5	1,0

Примечания.

1. В ванну № 1 добавляют 2,5 г/л фторида аммония, в ванну № 2 0,01 г/л оксида мышьяка (блескообразователь), в ванну № 3 0,5 г/л сульфита натрия.
2. Ванна № 1 предназначена для декоративного латунирования (по блестящему никелю), ванна № 2 универсальна, ванна № 3 используется для получения белой латуни.
3. В электролитах должно содержаться не более 10 г/л ионов железа и не более 0,01 г/л сурьмы и мышьяка.

Готовят эти растворы так же, как близкие к ним по составу растворы меднения. Присутствие аммиака в цианидном растворе очень желательно, так как способствует постоянству состава покрытия. В случае дифосфатного раствора сначала готовят раствор пирофосфата калия (80 г/л), в который при перемешивании вливают отдельно приготовленные растворы сульфатов меди и цинка (соответственно 1–2 и 1–1,5 г/л), а затем карбонат натрия (20 г/л). Борную кислоту (8 г/л) следует растворять в отдельной емкости в теплой воде.

Латунирование выполняется с латунными анодами (площадь анодов вдвое больше площади катодов), при температуре несколько выше комнатной (25–30 °С).

Цвет покрытий из сплавов медь—цинк очень чувствителен к содержанию металлов в электролите, и его изменение (сероватый или розоватый цвет, неоднородность цвета) свидетельствует о необходимости корректирования раствора. Концентрация цианидов и карбонатов также должна поддерживаться в довольно узких пределах, иначе может наблюдаться вздутие покрытий, их почернение и проблемы с работой анодов.



3.2.10. Сплавы медь—олово (бронза)

Сплавы, содержащие 12–20% олова, имеют золотисто-желтый цвет и хорошо защищают стальную основу от коррозии в горячей пресной воде. Такие покрытия хорошо паяются и могут, кроме того, применяться как антифрикционные. При более высоком содержании олова (37–45%) сплавы приобретают декоративный белый цвет, низкую пористость, высокую твердость и могут работать в качестве электрических контактов. Переходное сопротивление у них значительно выше, чем у серебра, однако они тверже и более устойчивы в сернистой атмосфере.

Составы растворов для нанесения таких покрытий (в г/л) приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Ком- поненты и условия осаждения \ № раствора	1	2
Цианид меди	35–40	15–20
Станнат натрия	30–35	100–120
Цианистый натрий	20–25	10–15
Гидроксид натрия	8–12	25–30
Температура	60–70	40–60
Плотность тока, А/дм ²	2–4	3–5

В отличие от латуни, бронзу осаждают при сравнительно высокой температуре электролитов. Аноды применяют бронзовые, комбинированные (оловянные вместе с медными) или нерастворимые (никелевые). Пользоваться нерастворимыми анодами особенно рекомендуют в случае высокооловянистых бронз. При пользовании же оловянными анодами необходимо обращать внимание на их цвет: поверхность этих анодов должна быть частично пассивной, что выражается в наличии «радужной» пленки. Это нужно, чтобы олово переходило в раствор в четырехвалентной, а не двухвалентной форме.

Процедура приготовления цианидного раствора бронзирования отличается тем, что в раствор цианида натрия вводят твердую цианистую медь, раствор отстаивают, декантируют в рабочую ванну и после этого добавляют заранее растворенные станнат натрия и едкий натр.

В таких растворах недопустимо присутствие двухвалентных ионов олова (покрытие делается темным и пористым) и, напротив, необходимым является достаточное количество щелочи. Для улучшения растворения анодов полезно добавление сегнетовой соли (до 50 г/л).

3.2.11. Сплавы медь—никель

Для получения сплавов меди с никелем достаточно к дифосфатному раствору меднения добавить 5–15 г/л семиводного сернокислого никеля, а также 20 г/л сегнетовой соли. Состав сплава зависит от соотношения концентраций ионов меди и никеля.

3.3. Серебро и его сплавы с сурьмой, медью и палладием

3.3.1. Свойства и области применения покрытий серебром

Серебро используется и как функциональное покрытие, и как ювелирное. Оно обладает красивым белым цветом, имеет самый высокий коэффициент отражения света и самую высокую электропроводность, работает в качестве контакта в условиях трения при давлении на контакт 0,25–2,5 Н и токах до 20 А. Будучи значительно дороже меди, в ряде случаев может быть ею заменено.

Достоинства

1. Самая высокая электропроводность и теплопроводность, самое низкое переходное сопротивление.
2. Пригодно для изготовления волноводов, печатных плат, электрических приборов в технике как слабых, так и сильных токов, паяется.
3. Химически стойко в средах, не содержащих серы и некоторых органических соединений, в том числе в органических кислотах, разбавленных неорганических кислотах, щелочных растворах, пероксидных расплавах.
4. Имеет самую высокую отражательную способность в области видимого света, пригодно для зеркал и отражателей.
5. Имеет низкие внутренние напряжения, допускает получение толстых слоев, в том числе для гальванопластики.
6. Пластично, выдерживает механическую обработку.
7. Пригодно в качестве антифрикционного материала для условий вакуума.

Недостатки

1. Нестойко и образует на поверхности темные пленки в атмосфере сероводорода и его производных, особенно в присутствии влаги. Тускнеет в атмосфере озона, нестойко в атмосфере аммиака и концентрированных кислот.

2. Имеет невысокую износостойкость (повышается у сплавов с никелем, кобальтом, сурьмой), недостаточно хорошо работает в условиях трения, склонно к эрозии.
3. Имеет очень высокую диффузионную подвижность, склонно к «переползанию» по поверхности.
4. В контактах чистое серебро имеет склонность к залипанию и свариванию, особенно при повышенных токах и повышенных механических контактных нагрузках.

Применение

В соответствии с перечисленными свойствами серебро используют как электропроводящие и отражающие слои, для гальванопластического производства элементов волноводов, как химически стойкое в ряде сред, как электроконтактный материал. В связи с низкой твердостью серебра очень часто осаждают его сплавы, например с сурьмой. Для борьбы с потемнением (потускнением) поверхности серебра разработаны несколько методов, из которых наилучший заключается в нанесении гидрофобизирующих пленок (например, жирных кислот); в отсутствие влаги процесс потемнения резко замедляется. Существенно медленнее темнеют и сплавы серебра с палладием или никелем.

Обычная толщина серебряных покрытий от 3 до 30 мкм.

3.3.2. Составы растворов и условия осаждения

Наиболее употребительные составы растворов (в г/л) для серебрения приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Ком- поненты и условия осаждения \ № раствора	1	2	3	4
Дицианоаргентат калия	2–4	30–50	40–60	60–80
Цианид калия	70–90	20–40	—	45–50
Карбонат калия	25–30	80–100	20–40	45–80
Роданид калия	—	—	200–250	—
Температура	20–30	20–30	20–30	20–30
Плотность тока, А/дм ²	0,8–1	0,3–1	1–2	6–7

Примечания.

1. Раствор № 1 предназначен для предварительного серебрения, раствор № 4 — для скоростного осаждения серебра (работает при перемешивании).
2. pH раствора № 3 9,0–10,0.

3. В раствор № 4 дополнительно вводят 20–30 г/л нитрата калия и 10–15 г/л гидроксида калия. Для повышения износостойкости покрытий можно также ввести до 15 г/л никеля (по металлу).

3.3.3. Приготовление растворов

Растворы серебрения готовят из дицианоаргентата калия. Необходимое количество этой соли растворяют в воде и добавляют отдельно приготовленные растворы K_2CO_3 и KCN (или, в случае роданидного раствора, KCNS), а затем растворы необходимых добавок, после чего ванну доводят до нужного объема. Если цианид имеет невысокую чистоту (технический), то его необходимо предварительно очистить путем добавления к раствору 2 мл/л пероксида водорода. Через 12 часов к раствору добавляют такую же массу активированного угля и еще через 1–2 часа раствор отфильтровывают.

В случае отсутствия дицианоаргентата его можно приготовить из азотнокислого серебра, добавив к последнему в стехиометрическом соотношении очищенный (как указано выше) раствор цианида калия. При этом выпадает осадок цианида серебра, который далее растворяют в избытке KCN. Отмывать осадок цианида от ионов нитрата не обязательно: небольшое количество нитрата не мешает процессу, хотя несколько снижает $ВТ_k$.

Концентрация карбонатов при эксплуатации раствора не должна превышать 150 г/л; их избыток удаляют добавлением нитрата кальция или бария с последующей фильтрацией раствора. Впрочем, вместо удаления карбонатов можно просто разбавить электролит, частично заменяя его новым, совсем не содержащим карбоната, а из отработанной части высадить серебро электрохимически, работая с нерастворимым анодом.

При необходимости корректирования раствора по серебру дицианоаргентат можно растворять прямо в электролите, а цианид (обработанный, как указано выше) и роданид растворяют отдельно, причем растворы обязательно фильтруют. Если раствор загрязнился при эксплуатации, его обрабатывают так же, как вначале, — перекисью водорода и активированным углем.

При составлении раствора по возможности следует пользоваться калийными солями, а не натриевыми.

Существует еще один способ приготовления роданидного раствора: отдельно приготовленные растворы нитрата серебра, карбоната калия и $K_4Fe(CN)_6$ доводят до кипения, сливают вместе и продолжают кипячение еще около 1,5 часов. При этом выпадает красновато-бурый осадок гидроксида железа (III), и в момент его образования следует добавить пероксид водорода. Осадок необходимо отфильтровать и к раствору добавить роданид. Этот способ имеет тот недостаток,

что осадок гидроксида железа захватывает часть серебра, которую затем приходится выделять в виде хлорида путем добавления HCl и нагревания.

3.3.4. Механизм выделения серебра

Выделение металла происходит в основном в результате разряда на катоде частиц $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, в результате которого образуется металлическое серебро и освобождаются свободные ионы цианида. При этом в составе раствора имеются и другие частицы — AgCN , $\text{Ag}(\text{CN})_3^-$, также способные разряжаться. Между всеми этими частицами, включая ионы CN^- , существуют подвижные равновесия типа $\text{AgCN} + \text{CN}^- \leftrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$, которые постоянно смещаются в результате протекания катодных и анодных реакций. Кроме того, цианиды подвергаются гидролизу и окислению на аноде, в результате чего образуются карбонат-ионы.

3.3.5. Особенности

Для предварительного серебрения (толщиной менее 1 мкм), которое необходимо для обеспечения высокой адгезии последующего толстого слоя (во избежание выделения контактного серебра), применяют цианидный раствор, содержащий не более 1,5 г/л серебра (по металлу), около 6 г/л меди (по металлу) и 50 г/л KCN . Этот раствор работает при комнатной температуре, осаждение ведется около 3 минут при плотности тока до 0,2 А/дм² (детали загружают под током). Для этой цели пригоден и роданидный раствор с таким же содержанием серебра.

Амальгамирование поверхности, которое до сих пор иногда производят вместо предварительного серебрения, применять не следует.

Серебряные покрытия обладают интересным свойством очень интенсивной поверхностной диффузии уже при комнатной температуре. Серебро как бы переползает по поверхности, заравнивая небольшие дефекты.

3.3.6. Аноды

При осаждении серебра и его сплавов аноды применяют почти исключительно серебряные. Проблем с их растворением обычно не возникает.

3.3.7. Снятие недоброкачественных покрытий

С поверхности стали серебро наиболее просто снять анодным растворением в смеси 75 г/л цианида натрия и 20 г/л гидроксида натрия либо химическим растворением в концентрированной азотной кис-

лоте. С латунной поверхности серебряное покрытие удаляют химическим растворением при 80 °С в серной кислоте, к которой добавляют немного азотной кислоты или нитрита натрия.

3.3.8. Сплавы серебра с сурьмой, медью и палладием

Из сплавов серебра наибольший интерес представляют сплавы с сурьмой, которые значительно превосходят чистое серебро по износостойкости и притом пригодны в качестве материала для электрических контактов (снижается залипание по сравнению с чистым серебром).

Приготовление электролитов для осаждения сплава отличается тем, что в раствор вводят двойную соль калий-сурьма виннокислый (тарtrat), а также сегнетову соль после растворения дицианоаргента-та, цианида и щелочи.

Составы растворов для осаждения Ag—Sb (в г/л) приведены в табл. 3.5. Приведены также составы растворов, применяемых для осаждения сплавов серебра с палладием и медью.

Таблица 3.5

Компоненты растворов \ Состав сплава	Серебро—медь	Серебро—палладий	Серебро—сурьма
Дицианоаргентат калия	60–90	25–30	50–55
Дицианокупрат калия	100–150	—	—
Цианид калия	40–60	25–30	18–20
Карбонат калия	15–25	20	25–30
Гидроксид натрия	10–15	—	—
Хлорид палладия	—	10–12	—
Тартрат калия-сурьмы	—	—	10–15
Сегнетова соль	—	—	40–60
Температура	18–25	18–25	18–20
Плотность тока, А/дм ²	0,5–1	0,8–1	0,3–0,5

3.4. Золото и его сплавы с никелем, кобальтом, серебром, медью и сурьмой

3.4.1. Свойства и области применения золотых покрытий

Золотые гальванопокрытия относятся к довольно распространенным, что связано как непосредственно с тем, что это драгоценный металл, так и с его важными техническими характеристиками.

Достоинства

1. Очень высокая электропроводность (выше только у серебра и меди), низкое контактное (переходное) сопротивление.
2. Очень высокая пластичность, отсутствие напряжений, возможность деформации без нарушения сплошности.
3. Очень высокая коррозионная стойкость в различных средах, возможность длительной эксплуатации. Низкая пористость в довольно тонких слоях, что обеспечивает коррозионно-защитную способность по отношению к нижележащим слоям.
4. Привлекательный внешний вид.

Недостатки

1. С точки зрения использования в защитных и функциональных целях недостатком является высокая стоимость самого металла.
2. Золото мало пригодно для пайки, так как с обычными припоями (олово—свинец) оно образует хрупкие и растрескивающиеся интерметаллиды, притом растворимые в ПОС-61.
3. Чистое золото (обычно 99,9%) обладает склонностью к залипанию (при работе трущихся пар). В этом смысле имеют преимущество сплавы на основе золота.
4. Невысокая твердость и износостойкость. Здесь также преимущество имеют сплавы, которые, кроме того, обладают меньшей пористостью. Сплавы, однако, имеют более высокое переходное сопротивление.
5. Низкая стойкость в азотной кислоте, расплавах соды, щелочей и селитры.

В соответствии с этим золотые покрытия (включая сплавы) применяются:

- а) для электрических контактов, работающих при слабых токах и напряжениях, обеспечивая низкое и стабильное во времени переходное электросопротивление при невысоких контактных давлениях;
- б) для создания высокой проводимости вдоль поверхности;
- в) как антифрикционное износостойкое покрытие, в том числе в условиях вакуума;
- г) для термокомпрессионной сварки;
- д) для обеспечения высокой коррозионной стойкости поверхности в различных средах, в том числе в присутствии органических соединений;
- е) для декоративных целей и для ювелирных изделий.

Толщина покрытий в зависимости от поставленной цели составляет 0,15–15 мкм.

3.4.2. Типы растворов, составы и условия осаждения

Наиболее распространены так называемые цитратные (лимоннокислые) растворы.

Более разбавленный лимонно-кислый раствор используют для предварительного золочения по никелевому подслою.

Второй тип электролитов золочения — фосфатные растворы. Они позволяют получать особо чистые золотые покрытия (до 99,99% Au), очень пластичные и ненапряженные.

Иногда используются цианидные растворы (имеющие довольно высокую концентрацию свободных ионов цианида), однако существенных преимуществ они не имеют и постепенно вытесняются. Наряду с этим используются железисто-синеродистые растворы, менее токсичные, чем чисто цианидные.

Составы рекомендуемых растворов для золочения (в г/л) приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Ком- поненты и условия осаждения	№ раствора	1	2	3	4
KAu(CN)_2		7–12	8–12	8–12	6–8
Цитрат калия		70	150	60–70	
Лимонная кислота		60–100	18–20	20–30	120
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			35–50		
TiSO_4			0,0007		
Цитрат кобальта				0,5–2	
Цитрат никеля					1–3
pH		3,8–5,0	6,5–7,5	3,9–4,2	4,2–4,6
Температура		45–55	60–80	35–40	20–40
Плотность тока, А/дм ²		0,6–0,8	0,8–1,2	1,0–1,5	0,5–0,8

Примечания.

1. Электролиты № 3,4 предназначены для получения твердых сплавов, содержащих кобальт и никель.
2. В электролите № 2 часть двузамещенного фосфата можно заменить однозамещенным, а содержание золота увеличить до двух раз.

При низкой катодной плотности тока (ниже 0,5 А/дм²) на катоде в значительной степени происходит переход трехвалентного золота в одновалентное, и металл почти не выделяется. При более высокой

плотности тока $ВТ_k$ металла достигает 40%, а при дальнейшем увеличении i_k уменьшается, что способствует повышению РС. Процесс золочения ведется при 1,0–1,5 А/дм², с перемешиванием. Раствор работает при температуре от 20 до 40 °С; чем выше температура и интенсивнее перемешивание, тем выше должна быть плотность тока.

3.4.3. Приготовление растворов

Для приготовления цитратного раствора сначала растворяют в теплой воде (40 °С) лимонную кислоту и цитрат калия в половинном объеме воды, затем доводят рН раствора до 4–4,5 концентрированным раствором КОН. После этого при перемешивании (!) добавляют дицианоаурат, предварительно отдельно растворенный (в несколько меньшем объеме воды), и доводят объем до необходимой величины. Предварительная нейтрализация необходима, так как в противном случае в кислом растворе образуется взвесь малорастворимого соединения золота и раствор будет непригоден для эксплуатации. Рабочий интервал рН готового раствора 3,5–5,0. Замена части лимонной кислоты цитратом калия (не натрия!) допустима. Присутствие в растворе любых соединений натрия нежелательно, так как возможно выпадение малорастворимого дицианоаурата натрия (в частности, на аноде, что приводит к его пассивации).

В случае применения фосфатсодержащего раствора отдельно готовят раствор лимонной кислоты, цитрата калия и фосфата калия (тригидрата) в объеме, составляющем около 70% суммарного. Этот раствор после корректировки рН (до 7,0) 30 минут перемешивают с активированным углем (0,6–0,8 г/л угля) при 60 °С, после чего фильтруют, добавляют дицианоаурат, а также сульфат таллия.

3.4.4. Особенности

В случае медной или латунной основы между нею и золотом наносится барьерный подслои никеля толщиной не менее 1,5 мкм для предотвращения диффузии меди или цинка в золото (в результате такой диффузии резко ухудшаются свойства золотого покрытия).

Поверхность никелевого подслоя перед золочением необходимо активировать, подключая на 1 минуту как катод в растворе 20 г/л цианистого калия (плотность тока 2 А/дм²). Иногда рекомендуют для активации использовать соляную кислоту, однако это создает проблемы с коррозией оборудования. Поэтому лучше сразу после никелирования наносить тонкий предварительный слой золота (0,2–0,3 мкм) из разбавленного раствора и активировать поверхность непосредственно перед основным процессом золочения в разбавленной серной кислоте. Двухслойное золочение позволяет к тому же снизить порис-

тость покрытия.

Для экономии металла золото часто используется в виде локального покрытия.

Для изменения цвета покрытий в электролиты вводят ионы других металлов. Добавление меди и цинка дает розоватый цвет, никеля — беловатый, серебра — зеленоватый. Однако цвет зависит не только от присутствия легирующего компонента, но и от размера субзерен: мелкозернистые покрытия имеют более светлый желтый оттенок, а с увеличением размера субзерен оттенок становится красноватым.

3.4.5. Аноды

Материал анодов — платинированный титан или ОРТА. В лабораторной практике часто используют платиновые аноды. Стальные аноды менее желательны, так как частично растворяются, загрязняя раствор. Поэтому, если все же в качестве анодного материала применяется коррозионно-стойкая сталь (например, 12Х18Н9Т), то следует работать при сравнительно низкой анодной плотности тока. Однако, с другой стороны, при этом ускоряется нежелательный процесс окисления цитрата. Поэтому рекомендуемая оптимальная анодная плотность тока $0,2 \text{ А/дм}^2$. После выключения тока стальные аноды необходимо извлекать из раствора. Аноды из чистого золота хорошо растворяются только при содержании в растворе 1,5–2,5% свободного цианида; как при более низкой, так и при более высокой концентрации аноды пассивируются, особенно в присутствии ионов натрия. Поэтому золотые аноды на практике не применяются.

3.4.6. Удаление нежелательных примесей

Вредными примесями в растворах золочения являются ионы железа, никеля и меди, содержание которых не должно превышать 100 мг/л каждого вида ионов (в фосфатном растворе до 0,25 г/л). Проработка электролита током для удаления ионов металлов производится при плотности тока ниже $0,1 \text{ А/дм}^2$ в течение 2–3 часов на стальном катоде.

Лимоннокислые растворы считаются нецианистыми, так как почти не содержат свободного цианида (ионов CN^-). Максимально допустимое содержание ионов цианида составляет 300 мг/л; избыток ионов CN^- легко удаляется кипячением.

Свежеприготовленные растворы очень желательно обработать активированным углем, как это указано выше. Такая же обработка необходима и в случае попадания в раствор органических примесей.

3.4.7. Корректирование электролитов

Корректирование pH по мере эксплуатации раствора производится либо 15–20%-м раствором гидроксида калия (при необходимости увеличить pH), либо раствором лимонной кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом калия до pH 4,0 (при необходимости уменьшить pH). Чаще растворы защелачиваются. По мере выработки золота следует вводить дицианоаурат из расчета 10 см³ концентрированного раствора (145 г/л) на 1 г выделенного металла.

3.4.8. Снятие недоброкачественных покрытий

Растворение ненужных покрытий производится анодно в чистой серной кислоте, со свинцовым катодом при температуре 35–40 °С и анодной плотности тока 0,1–1 А/дм².

3.4.9. Извлечение золота из отработанных растворов

В связи с высокой стоимостью золота обычно является выгодным извлекать его в виде металла из отработанных растворов. Для этого в раствор, нагретый до 70–80 °С, помещают тонкие (до 0,5 мм) алюминиевые пластины, на которых контактно выделяется золото. Процесс продолжают до тех пор, пока не перестанут темнеть вновь введенные пластины. Далее пластины извлекают из электролита и растворяют их в щелочи, причем золото в виде порошка падает на дно.

3.4.10. Осаждение сплавов золота

Электролиты № 3, 4 в табл. 3.6 предназначены для осаждения сплавов золота с небольшими количествами соответственно кобальта и никеля. Такие осадки значительно тверже чистого золота. Отличие в приготовлении этих растворов состоит в том, что перед введением дицианоаурата к подготовленному раствору цитрата и щелочи добавляют предварительно растворенный цитрат (либо сульфат) кобальта или никеля.

Для осаждения сплава золота с серебром (до 25% серебра) приготовлен раствор, содержащий (в г/л) дицианоаурата — 12, цианида серебра — 3, цианида калия — 100, углекислого калия — 20. Содержание серебра в сплаве резко возрастает при перемешивании.

Серебро с золотом образует твердый раствор. Если же к этому электролиту добавить до 3 г/л цианида меди, то получается сплав с медью, которая образует самостоятельную фазу в виде очень мелких зерен.

Декоративный сплав розоватого цвета (66% золота) можно осадить из раствора (в г/л): дицианоаурата — 3, цианида серебра — 0,05, цианида калия — 16, цианида меди — 25. К этому раствору можно добавить 0,2 г/л цианида кадмия. Сплав с сурьмой образуется при добавлении 0,3–0,5 г/л виннокислой сурьмы. Электролиз ведут при 25–30 °С при 0,3 А/дм².

3.5. Цинк

3.5.1. Свойства и области применения цинковых покрытий

Цинковые покрытия, будучи довольно дешевыми, занимают одно из ведущих мест в практике нанесения гальванопокрытий. Наибольший процент (около 3/4) из всех цинковых покрытий приходится на стальные листы, полосы, трубы и проволоку и лишь около 1/4 на различные изделия и детали.

Цинк является относительно легкоплавким диамагнитным металлом. Из механических свойств можно отметить сравнительно высокую хрупкость цинка технической чистоты и низкую ударную вязкость. Цинк образует практически ценные сплавы с медью, никелем, магнием и алюминием, в то время как сплавы с оловом и свинцом технического значения не имеют.

В химическом отношении цинк довольно активен, растворяется в кислотах и щелочах, в соединениях двухвалентен.

Достоинства

1. Стойкость в сухой атмосфере, содержащей CO, CO₂, Cl₂, NH₃, в среде сухого сероводорода и других сернистых соединений (в том числе содержащихся в нефти и жидком топливе), во многих органических жидкостях (спиртах, эфирах, бензоле, хлорпроизводных и т.д.). В этих условиях на поверхности металла возникают тонкие пленки из оксида, сульфида и других мало растворимых соединений, которые замедляют процесс коррозии. Скорость коррозии цинка при этом составляет всего от 1 (и ниже) до 6 мкм в год, причем основное влияние на эту скорость оказывает влажность атмосферы. Пригодность для работы при температурах до 300 °С.
2. Обеспечение электрохимической защиты стали, так как по отношению к железу и его сплавам в обычных условиях цинковые покрытия являются анодными (см. гл. 1).
3. Пригодность для осаждения на резьбовые соединения и для развальцовки (благодаря достаточно хорошей пластичности чистого цинка).

4. Высокий выход по току электролитов цинкования (более 95%, за исключением цианидных, которые, однако, имеют наиболее высокую РС).
5. Низкие внутренние напряжения в покрытиях.
6. Невысокая стоимость.
7. Достаточное сцепление с основой из алюминия и его сплавов.

Недостатки

1. Нестоек при высокой влажности атмосферы (покрывается налетом из смеси оксида, гидроксида и карбоната) и особенно при прямом контакте с водой, причем скорость коррозии резко возрастает при температуре 55–75 °С.
2. Имеет невысокие декоративные свойства.
3. Процессы цинкования требуют специальных добавок.
4. Сталь при ее цинковании подвергается наводороживанию.
5. Требуется дополнительной обработки после нанесения покрытия (снятие наводороживания, хроматная обработка и др.).
6. Плохо выдерживает запрессовку.
7. Непригоден для покрытий, контактирующих с пищевыми продуктами.

В связи с указанными достоинствами и недостатками цинк используется главным образом для нанесения коррозионно-защитных покрытий анодного типа, причем в зависимости от условий эксплуатации их толщина составляет от 6–8 мкм (в легких условиях) до 30–40 мкм (в тяжелых). Кроме того, часто производится цинкование резьбовых соединений, так как цинк довольно надежно обеспечивает свинчиваемость. В последнем случае толщина покрытий обычно не превышает 10 мкм (как правило, около 0,01 от шага резьбы).

Некоторые типы электролитов позволяют получать защитно-декоративные покрытия.

Сплавы цинка с никелем или кобальтом обладают значительно более высокой твердостью, антикоррозионными и декоративными качествами. Из других сплавов на основе цинка можно отметить сплавы с индием, которые наряду с коррозионной стойкостью в смазочных маслах имеют хорошие антифрикционные характеристики.

3.5.2. Типы растворов, составы и условия осаждения

В основном пользуются цианидными, сульфатными и цинкатными электролитами (табл. 3.7). Сульфатные растворы имеют низкую РС, но высокую скорость осаждения и требуют введения добавок коллоидного характера. Цианидные растворы менее производительны,

но имеют высокую РС по металлу (более высокую, чем РС по току, так как $ВТ_k$ сильно уменьшается при повышении плотности тока). Близки к ним по характеристикам и щелочные цинкаты растворы.

Таблица 3.7

Ком- поненты (г/л) и условия осаждения	№ раствора	1	2	3	4
Сульфат цинка		200–250	300–400		
Хлорид цинка				30–40	100–250
Сульфат алюминия (или калий-алюминия)		20–40			
Хлорид аммония		30–40		180–240	150–300
Сульфат натрия			100		
Борная кислота		15–20			
Серная кислота			8–10		
Роданид аммония				40–50	
Температура		15–30	20–70	15–30	20–60
pH			–	4,5–6,0	3,5–4,0
Плотность тока, А/дм ²		1,0–4,0	15–40	0,5–4,0	2–50

Ком- поненты (г/л) и условия осаждения	№ раствора	5	6	7
Оксид цинка		12–15	38–42	18–20
Цианид натрия		20–30	90–95	
Гидроксид натрия		50–70	38–40	
Сульфид натрия (калия)		1–2	1–2	0,7–7,0
Цианид калия				60–80
Гидроксид калия				75–100
Метатитанат калия (по титану)				0,5–1,0
Температура		15–40	25–35	15–30
Плотность тока, А/дм ²		0,5–2,0	1,0–5,0	1,0–4,0

Примечания.

1. Электролит № 2 применяют для покрытия стальной полосы (ленты) и проволоки.
2. В электролиты № 1, 2, 4, 5, 6 вводят различные блескообразователи.
3. В электролит № 5 вводят до 5 г/л глицерина.

3.5.3. Приготовление растворов

Для приготовления кислых растворов (1, 2) следует отдельно друг от друга растворить в теплой воде сульфат цинка (семиводный), сульфат натрия и сульфат алюминия (последний можно заменить алюмокалиевыми квасцами), отфильтровать эти растворы и слить вместе. Декстрин и/или другие добавки сначала размешивают в небольшом объеме воды, подогревают до растворения и после охлаждения добавляют к остальному раствору, после чего объем раствора доводят до необходимой величины. В случае сильнокислых растворов в них после растворения солей осторожно (медленно, при перемешивании) вводят серную кислоту.

Сульфатные растворы не должны содержать более 0,5 г/л железа, поэтому его удаляют добавлением в подогретый до 60 °С электролит 0,5 г/л раствора пероксида водорода, после чего доводят рН до 6 или немного выше добавлением раствора щелочи. Для удаления выпавшего гидроксида железа раствор затем фильтруют.

Хлораммонийные электролиты (3, 4) готовят следующим образом. Сначала растворяют в 1/3 общего объема раствора хлористый аммоний, затем хлористый цинк. При растворении NH_4Cl происходит охлаждение, поэтому, возможно, раствор придется подогреть. Отфильтрованный раствор перемещают в рабочую ванну, куда затем вводят блескообразующие добавки (при перемешивании, в соответствии с рекомендациями их изготовителя). Раствор прорабатывают при 1 А/дм².

Нежелательными примесями в этих растворах являются, наряду с железом и медью, также шестизарядный хром, свинец, никель и кадмий.

Цианидные растворы (5–7) составляют из оксида цинка ZnO , едкого натра NaOH и цианида натрия NaCN (или соответствующих соединений калия). Растворы включают также небольшое количество сульфида натрия. Отношение концентраций NaOH и NaCN к концентрации цинка (в пересчете на металл) в готовом растворе составляет обычно соответственно около 3 и около 2,5.

Для приготовления раствора предварительно растворяют весь цианид и всю щелочь, после чего в этот раствор понемногу вводят оксид цинка, разведенный в небольшом количестве холодной воды в виде густой кашицы. Полученный раствор отстаивают примерно в течение суток, после чего декантируют в рабочую ванну и вводят сульфид натрия (калия) и — в самом конце — метатитанат калия или глицерин.

Цианидные растворы не должны содержать более чем по 5 мг/л меди, олова и мышьяка, поэтому раствор очищают цинковым порошком, вводя его в количестве до 0,5 г/л с последующим перемешиванием и фильтрацией. Наконец, добавляют глицерин. Кроме того, раствор прорабатывают током при 0,1–0,2 А/дм². В процессе эксплуатации

раствора в нем накапливается карбонат, концентрация которого не должна превышать 80 г/л. Избыточный карбонат либо вымораживают, охлаждая раствор до -5°C , либо осаждают путем добавления оксида бария (или оксида кальция).

В случае присутствия органических примесей раствор приходится обработать активированным углем.

3.5.4. Особенности

Главной особенностью процессов цинкования является связанная с ними проблема наводороживания стальной основы. В основу водород проникает несколькими путями: во-первых, в случае тонких осадков он выделяется непосредственно на стальной основе в порах цинкового покрытия, и часть этого водорода непосредственно внедряется в основу. Во-вторых, выделяющийся на поверхности цинка водород диффундирует через слой цинка и также попадает в сталь. Наконец, в некоторых случаях (особенно это характерно для цианидных электролитов с добавками) начальный тонкий слой покрытия (непосредственно прилегающий к основе) содержит очень много водорода, который постепенно диффузионным путем переходит в основу.

В связи с этим во многих случаях обязательной процедурой является разводороживание, которое производится путем длительного (несколько часов) прогрева изделия с покрытием при температуре 200°C , причем некоторое время спустя (не менее часа) после окончания процесса осаждения, иначе при прогреве водород может в основном перейти в сталь.

Второй особенностью цинковых покрытий является то, что в большинстве случаев требуется дополнительная обработка их поверхности (обычно хромирование).

3.5.5. Аноды

Материал анодов — цинк достаточно высокой чистоты. Обычные примеси в цинковых анодах — железо, свинец и кадмий. Желательно, чтобы суммарное содержание этих примесей не превышало 0,5% по массе (лучше 0,1%). Особо чистый цинк, содержащий менее 0,01% указанных примесей, имеет, однако, меньшую скорость растворения (при том же анодном потенциале). Хорошо работают литые аноды, которые, однако, из-за шламообразования лучше держать в чехлах.

При работе в кислых электролитах аноды при перерывах процесса целесообразно извлекать из раствора, так как они в нем растворяются, повышая концентрацию ионов цинка выше допустимой величины.

В случае цианидных растворов анодный выход по току выше катодного, поэтому имеет место постоянное повышение концентрации цинка в растворе. В связи с этим можно рекомендовать часть анодов заменить на нерастворимые (из армко-железа). Черная пленка, образуемая на анодах в цианидных растворах, свидетельствует о снижении концентрации цианида ниже допустимой величины.

3.5.6. Удаление некачественных покрытий

Покрытия можно растворить в разбавленной соляной кислоте, однако при этом выделяется водород, что может привести к наводороживанию основы. Поэтому лучше снимать покрытия в 10%-м растворе нитрата алюминия или в нагретом до 60–70 °С 25%-м растворе щелочи.

3.5.7. Корректирование электролитов

При корректировании цианидных растворов в них следует вводить примерно по 0,2 г/л сульфида натрия для осаждения посторонних металлов. При необходимости повышения концентрации щелочи и цинка следует вводить оксид цинка, если же нужно повысить концентрации цинка и цианида, то можно корректировать состав раствора введением цианистого цинка. Если, напротив, повышено количество цинка, то проще всего разбавить раствор, после чего добавить необходимое количество щелочи и цианистого натрия (калия). Не исключено, что время от времени может оказаться нужной дополнительная проработка (как после приготовления нового раствора).

Кислые электролиты требуют корректирования pH (серной кислотой или содой). Величину pH хлораммонийных растворов корректируют растворами аммиака (для повышения pH) или соляной кислоты (для понижения pH).

3.5.8. Добавки для электролитов цинкования

Введение органических добавок приводит к получению более гладких, а нередко и блестящих цинковых покрытий с повышенной твердостью и внутренними напряжениями сжатия.

Для слабокислых электролитов, наряду с традиционными декстрином и натриевой солью нафталиндисульфокислоты, рекомендованы добавки, содержащие смеси ароматических и гетероциклических альдегидов, фурфурол, этаноламин, тиомочевину, конденсаты на основе окиси этилена и нонилфенола, пиридиновые соединения (например, пиридинхлорид), производные имидазола. Эффективной комбинацией

блескообразователей являются акриламид (около 1 г/л) и акрилонитрил (0,3 г/л).

В цианидные растворы вводят поливиниловый спирт, желатин, производные хинона, ароматические альдегиды и амиды. Блескообразующим действием в таких растворах обладает также 2-хлормасляная кислота.

Щелочные электролиты лучше работают в присутствии таких добавок как полиэтиленгликоль, ароматические альдегиды, желатин, эпихлоргидрин, 1,4-фенилдиамин.

Как правило, наиболее эффективно работают смеси, изготовленные на основе указанных типов органических соединений.

Установлено, что наиболее эффективные блескообразователи для цинкования имеют потенциалы ионизации в пределах 8,1–8,3 и 9,0–9,7 эВ. К таким веществам относятся, например, п-крезол, бензойная кислота, анизол, салициловый альдегид. Их оптимальная концентрация находится в интервале 10^{-2} – 10^{-3} моль/л.

3.6. Олово и его сплавы

3.6.1. Свойства покрытий оловом и области их применения

Олово является анодом по отношению к меди и ее сплавам, а по отношению к стали — катодом (в присутствии органических кислот оно окисляется анодом и по отношению к стали). Наряду с этим олово защищает медные проводники от воздействия серы, присутствующей в резиновой изоляции. В силу нетоксичности олова и его соединений оловянные покрытия широко используют для консервной тары, посуды (особенно молочной) и столовых приборов.

При нанесении на латунную основу необходим никелевый или медный подслои для предотвращения диффузии цинка в олово.

Достоинства

1. Нетоксично, пригодно для пищевой промышленности.
2. Легко паяется, особенно после оплавления, а также в виде сплавов.
3. Обеспечивает коррозионную защиту меди и ее сплавов в различных средах.
4. Хорошо сцепляется с медью и сталью.
5. Легко выдерживает механическую обработку, пластично.
6. Имеет невысокое переходное электросопротивление, пригодно для электрических контактов.
7. Пригодно для защиты стальной основы от азотирования.
8. После оплавления практически беспристо.

Недостатки

1. Низкая твердость (около 150 МПа).
2. Обладает низкой стойкостью в морской атмосфере (точечная коррозия), при повышенной температуре (окисление). Во влажной атмосфере склонно к межкристаллитной коррозии.
3. Непригодно для работы при низкой температуре (происходит переход белого олова в серое, покрытие рассыпается).
4. При использовании в качестве контактного материала требует сравнительно высоких механических нагрузок и выдерживает малое количество переключений.
5. Чистое олово склонно к образованию нитевидных кристаллов на поверхности (в случае сплавов процесс роста нитей резко замедляется).

3.6.2. Особенности

Олово можно осаждать как из кислых, так и из щелочных растворов. Кислые обладают очень низкой РС (около 5%), могут работать только в присутствии органических добавок и притом пригодны только для изделий достаточно простой формы. Чаще всего их используют при изготовлении луженой жести. Щелочные (станнатные) растворы имеют значительно более высокую РС (до 30%) и отличаются, наряду с высоким рН, валентным состоянием олова. Если в кислых растворах олово содержится в виде двухзарядных ионов Sn^{2+} , то в щелочных — в виде анионов станната SnO_3^{2-} , где олово является четырехвалентным. Поэтому теоретический расход электричества (при том же количестве выделенного металла) оказывается в щелочных растворах вдвое выше, а практический — почти втрое, так как в щелочных растворах выход по току составляет всего около 70%. Кроме того, станнатные растворы могут работать в отсутствие органических добавок.

Оловянные покрытия толщиной 3–6 мкм после осаждения часто оплавливают, для чего их после высушивания помещают на 10–15 секунд в нагретое до 250 °С касторовое масло или глицерин. Используют также оплавление в печах (при температуре около 500 °С) после предварительного нанесения флюса (36 г/л хлорида цинка + 12 г/л хлорида аммония). После оплавления паяемость покрытий сохраняется дольше.

В качестве функциональных покрытий применяют в основном не чистое олово, а сплавы на его основе.

3.6.3. Составы растворов и условия осаждения

Состав наиболее характерных из применяемых в промышленности электролитов (в г/л) приведен в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Ком- поненты и условия осаждения \ № раствора	1	2	3	4
SnSO ₄	60–80			30–40
SnCl ₂		100–110		
Станнат калия			120–150	
H ₂ SO ₄	40–60			100–120
Фенолсульфоновая кислота	40–50			
КОН			20	
Ацетат калия			20	
Пирофосфат калия		300–400		
Хлорид аммония		60–80		
Желатин (клей)	1–2			
Нафтол	1			
Формалин (37%)				5–10
ДС-10				5–15
Бутиндиол				6–10

Рабочая плотность тока в кислых растворах составляет не ниже 0,5 А/дм² (обычно 1–2, а при перемешивании — 2–3 А/дм²). Необходимо периодически контролировать содержание серной кислоты.

Станнатные растворы работают при нагревании до 70 °С и при плотности тока до 5 А/дм².

Толщина получаемых покрытий может быть существенно различной. Для консервной тары обычно достаточно 1 мкм, для защиты медных проводов от серы достаточной является толщина 5 мкм, для защиты от азотирования — 10–12 мкм, а для пищевой посуды применяют покрытия толщиной до 30 мкм.

3.6.4. Приготовление электролитов

Для приготовления кислых электролитов сначала растворяют в половинном объеме воды расчетное количество серной кислоты, добавляя ее небольшими порциями. Затем растворяют фенолсульфоновую кислоту и, наконец, сернокислое олово.

Желатин растворяют отдельно в небольшой порции теплой (не горячей!) воды, альфа-нафтол растворяют в этаноле. Эти растворы добавляют к части основного раствора и перемешивают, после чего

эту часть соединяют с остальным раствором и добавляют воду до необходимого объема.

Если вместо желатина и нафтола применяются специализированные фирменные добавки, то их добавляют в соответствии с индивидуальными рекомендациями выпускающей фирмы. Если же используется клей (мездровый), то его предварительно замачивают.

Примерно через сутки раствор необходимо отфильтровать, после чего производится его проработка в течение нескольких часов при 0,2–0,3 А/дм² со стальным катодом.

Раствор нуждается в периодической фильтрации.

Еще один тип сульфатных электролитов отличается тем, что содержит формалин. Для приготовления таких растворов после растворения серной кислоты и охлаждения до комнатной температуры в раствор вводят формалин, а затем (при перемешивании, порциями) — сернокислородное олово. В качестве добавок к такому раствору применяют смесь синтанол ДС-10 или заменяющих его веществ с блескообразователем (например, бутиндиол). Эту смесь разбавляют этанолом, тщательно перемешивают и также при перемешивании, небольшими порциями вносят в ванну.

Для приготовления станнатного раствора растворяют едкий натр (или едкий калий) и после его полного растворения в горячий раствор добавляют отдельно подготовленный раствор станната (металлованноокислого) натрия (или калия) при сильном перемешивании и затем раствор ацетата натрия. Раствор должен отстояться в течение суток, после чего его декантируют в рабочий электролизер и добавляют воды до необходимого объема. Раствор необходимо проработать, причем аноды должны покрыться золотистой пленкой. Растворы на основе соединений калия более производительны (допускают более высокую плотность тока). Щелочные растворы не должны содержать примеси двухзарядного олова (не более 2 г/л). При большем содержании Sn²⁺ (которое может образовываться при растворении анодов) необходимо окислить его путем добавления к раствору 1 г/л 10%-го пероксида водорода. Растворы должны иметь светло-серый (до соломенного) цвет.

Из щелочных электролитов иногда выпадает осадок гидроксида олова. В таких случаях раствору дают отстояться и декантируют. В качестве добавки можно использовать синтанол.

Наряду с указанными выше растворами иногда пользуются фторборатными, которые содержат до 200 г/л фторбората олова, 50–60 г/л борфтористоводородной кислоты, 25–30 г/л борной кислоты и добавку 2–3 г/л ингибитора И1А (или пептона). Для приготовления такого раствора сначала осаждают гидроксид олова, добавляя щелочь к раствору хлористого олова, а затем растворяют этот осадок в избытке раствора HBF₄.

3.6.5. Корректирование растворов

Корректируют кислые электролиты по добавкам, например желатину и нафтолу; если их концентрация снизилась ниже допустимого предела, качество осадков падает и снижается РС. При этом напряжение на ванне уменьшается на 0,15–0,20 В, что в первую очередь и свидетельствует об израсходовании добавки и необходимости корректирования раствора. Желатин вырабатывается несколько быстрее. Добавляют (растворяя в отдельной порции, как и при первоначальном приготовлении электролита) примерно 50% от первоначального количества добавок.

Корректирование станнатных растворов по добавкам производят после пропускания 3–4 А·ч/л добавлением около 1 г/л блескообразователя и 0,6–0,8 г/л синтанол. Кроме того, после достаточно длительной эксплуатации (400–500 А·ч/л) рекомендуют производить обработку активированным углем (3–4 г/л, периодическое перемешивание в течение суток и фильтрация). Избыток щелочи, приводящий к снижению выхода по току, нейтрализуют разбавленной уксусной кислотой.

Данные растворы, как и многие другие типы электролитов, очень чувствительны к присутствию хлоридов, поэтому следует внимательно относиться к операциям промывки после любой обработки в хлоридсодержащих растворах.

3.6.6. Аноды

Применяют аноды из чистого олова, не содержащего кадмия и свинца. Аноды желательно помещать в чехлы из ткани. При эксплуатации ванн аноды можно не извлекать из раствора. Черный налет, который образуется на поверхности анодов, следует время от времени смывать водой. Анодная плотность тока до 2 А/дм².

Аноды при щелочном оловянировании следует завешивать и вынимать под током, а также периодически очищать от шлама. Аноды должны быть покрыты тонким золотистым слоем; для формирования такой пленки сначала работают при повышенной анодной плотности тока (до 8 А/дм²) с какими-либо вспомогательными катодами. Во время перерывов электролиза аноды из станнатных растворов желательно извлекать.

3.6.7. Добавки к растворам оловянирования

Добавки коллоидного характера (мездровый клей, желатин) в настоящее время заменяют препаратом ОС-20 и синтанолом ДС-10, которые представляют собой полиэтиленгликолевые эфиры. В целом

необходимо введение в растворы для осаждения олова подобных высокомолекулярных веществ, образующих коллоидные растворы, а также формальдегида. Кроме того, необходимо введение блескообразователей, имеющих потенциал ионизации 7,25 или 8,9–10,5 эВ.

3.6.8. Удаление некачественных покрытий

Некачественные покрытия оловом удаляют путем их анодного растворения в растворе 120 г/л поваренной соли при 30–40 °С и напряжении около 6 В со стальным катодом.

3.6.9. Сплавы олово—свинец и олово—висмут

Наилучшим в настоящее время типом растворов для получения покрытий сплавом Sn—Pb являются фторборатные (борфтористоводородные). Для получения осадка, содержащего около 60% олова (покрытие под пайку), можно рекомендовать раствор, содержащий 35–40 г/л фторбората олова и 20 г/л фторбората свинца, а также 90–100 г/л свободной борфтористоводородной кислоты HBF_4 , 25–30 г/л борной кислоты H_3BO_3 и 0,8–1 г/л пептона или клея. Такой раствор стабилен и удобен в эксплуатации. Содержание пептона можно анализировать колориметрически. Иногда к раствору добавляют до 1 г/л гидрохинона. Электролиз ведут со свинцовыми анодами. При увеличении содержания свинца в растворе сплав также сильно обогащается свинцом и может быть использован для покрытия вкладышей подшипников.

Сплавы олово—висмут, содержащие небольшие количества висмута (препятствующие росту нитевидных кристаллов при эксплуатации изделий с покрытием), получают из сульфатного раствора 35–45 г/л сульфата олова, 1 г/л сульфата или нитрата висмута, 120 г/л серной кислоты, а также 5 мл/л формалина, 5 г/л мездрового клея и органический блескообразователь. Можно пользоваться и щелочным раствором, содержащим 200 г/л станната калия, 1 г/л висмутата калия и 20 г/л гидроксида калия. В этом случае работают со стальными анодами.

3.6.10. Сплавы олово—никель

Сплавы олово—никель обладают высокими декоративными качествами, долго сохраняют паяемость и являются коррозионно-защитными. Их получают из различных растворов, среди которых можно выделить хлорид-фторидный состава (в г/л): хлорид никеля (шестиводный) — 250, дихлорид олова — 50, фторид аммония — 60, 8-хинолинсульфокислота — 1,5, pH — 4,5. Электролит работает при температуре 50–55 °С и плотности тока 1–3 А/дм² с никелевыми анодами.

3.7. Никель и некоторые сплавы на его основе

3.7.1. Свойства и области применения покрытий никелем и его сплавами

Никелирование представляет собой один из наиболее важных и широко применяемых процессов электроосаждения металлов. Большая часть из всего производимого никеля используется именно в виде покрытий.

Никель — относительно недорогой металл, обладающий при этом множеством полезных свойств, основные из которых перечислены ниже.

Благодаря склонности к пассивированию никель оказывается химически стойким во многих средах, в частности в воде, щелочах, в органических и минеральных кислотах. По отношению к железу никелевые покрытия являются катодными.

Достоинства

1. Достаточно высокая износостойкость, которая может быть еще дополнительно повышена с помощью введения мелкодисперсных наполнителей в сам никель (композиционные покрытия, КЭП), легирования покрытий и нанесения поверх никеля тонкого слоя еще более твердого металла или сплава. Наполнители могут быть как твердыми, так и смазывающими.
2. Довольно высокая твердость, которая может быть еще повышена легированием или осаждением КЭП.
3. Сравнительно высокая пластичность, особенно при осаждении из сульфаматных растворов, в связи с чем никель хорошо полируется и может выдерживать запрессовку. В полированном виде обладает высокой отражательной способностью. Может быть получен с блестящей поверхностью непосредственно при осаждении (без механической полировки).
4. Высокие декоративные характеристики поверхности как блестящей, так и матовой, «полуматовой», сатинированной и т.д. Возможность нанесения в качестве декоративного финишного покрытия.
5. Очень высокие антидиффузионные (барьерные) свойства, в связи с чем никель широко используется как барьерный слой, препятствующий диффузии металлов (главным образом из основы в финишное, например золотое, покрытие).
6. Довольно высокая электропроводность, а также низкое контактное сопротивление. Поэтому используется для придания

поверхностной электрической проводимости. С успехом может использоваться для электрических контактов в случае невысоких токовых нагрузок, в том числе при нагреве до 200 °С.

7. Сравнительно высокая собственная коррозионная стойкость в обычных средах, при повышенной влажности, в растворах щелочей и органических кислот. Коррозионно-защитная способность (в отношении нижележащих металлических слоев, например меди и ее сплавов), особенно при низкой пористости.
8. Легко поддается лужению обычными припоями; в припое почти не растворяется, обеспечивает высокую прочность пайки, причем шов может быть вакуумно-плотным. Выдерживает точечную сварку.
9. Черные никелевые покрытия обладают светопоглощающими свойствами и хорошо отдают тепло.
10. Существуют электролиты, покрытия из которых при достаточной толщине сглаживают (выравнивают) поверхность в результате постепенного зарастивания царапин и тому подобных микрорedefектов.
11. Легко получается в виде очень толстых малонапряженных слоев, в связи с чем применяется в гальванопластике.

Недостатки

1. После нанесения покрытия на сталь могут ухудшиться механические свойства основы (особенно в случае блестящих покрытий), в частности из-за проникновения водорода.
2. Покрытия плохо выдерживают клепку и развальцовку.
3. Никель нестойк в атмосфере аммиака, серосодержащих соединений, хлора (особенно влажного). Покрытие защищает сталь от коррозии только механически: в порах покрытия сталь корродирует.
4. Обладает магнитной восприимчивостью, поэтому не может применяться в случае требования немагнитности.
5. Не всегда удается обеспечить хорошее сцепление никелевого слоя с основой (покрытие легко отслаивается), а также с последующим покрытием (покрытие пассивируется).
6. Процессы никелирования весьма чувствительны к наличию загрязнений в растворах.

Указанные достоинства и недостатки осадков никеля определяют чрезвычайно обширную сферу их использования в качестве:

- а) функциональных, защитных и декоративных покрытий как в машиностроении, так и в электронике, приборостроении и в бытовой технике;

- б) для гальванопластического изготовления форм, копий и конструкционных элементов и т.д.;
- в) в химической промышленности — в качестве толстых покрытий для деталей, работающих в щелочных и некоторых других средах;
- г) в качестве барьерных слоев, препятствующих взаимной диффузии компонентов основы и вышележащего покрытия;
- д) как износостойкое покрытие.

Все области применения никелевых покрытий трудно перечислить.

Совместное осаждение с никелем небольших количеств некоторых металлов позволяет устранить некоторые из приведенных недостатков.

3.7.2. Особенности

Отличительной чертой процессов осаждения никеля является их высокая чувствительность к кислотности (рН) раствора. При высокой кислотности ($\text{pH} < 3,5$) интенсифицируется параллельный процесс выделения водорода, в результате чего снижается ВТ_k , а покрытия (и основа) наводороживаются. Напротив, при $\text{pH} > 5,6$ в прикатодном слое, особенно в случае повышенной плотности тока, выпадают основные соли никеля, которые сильно ухудшают свойства покрытий. Это связано с тем, что в результате выделения водорода происходит локальное повышение рН в прикатодном слое.

Именно по этой причине электролиты никелирования обязательно содержат буферирующие добавки, т.е. добавки таких веществ, которые не позволяют сильно измениться рН. В большинстве растворов это борная кислота, но пригодны также буферные системы на основе уксусной, малоновой и других органических кислот. Приведенный в табл. 3.9 ацетатный раствор (№ 8) предложен Т. Е. Цупак.

Для облегчения отделения пузырьков водорода в растворы добавляют поверхностно-активные вещества (смачиватели).

3.7.3. Составы электролитов

Электролиты никелирования особенно многообразны. За длительную историю этого процесса были предложены многие десятки существенно различных растворов. Наиболее характерные для настоящего времени (в г/л) представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

№ раствора Компоненты и условия осаждения	1	2	3	4	5
Сульфат никеля	250–300		250–300	120–140	140–200
Хлорид никеля		300–400	40–60	3–4	30–40
Борная кислота	30–35	25–30	30–35		25–40
Хлорид натрия	10–20				
Сульфат натрия				50	60–80
Сульфат магния				30	
Сахарин			0,5–1,5		
pH	4,5–5,5	2,5–3,0	4,5–5,2	4,5–5,3	5,2–5,8
Температура	35–55	50–70	45–50	18–25	20–55
Плотность тока, А/дм ²	0,5–4,0	2,0–8,0	2,0–8,0	0,5–1,5	0,5–2,0

№ раствора Компоненты и условия осаждения	6	7	8	9
Сульфат никеля				200–250
Хлорид никеля	12–15	200–250	6–30	2–3
Сульфамат никеля	300–360			
Ацетат никеля			75–185	
Борная кислота	30–35			30–35
Соляная кислота		60–80		
Сахарин	0,8–1,5			
Фторид калия				1,5–2,5
Сульфат натрия				40–60
pH	3,6–4,2	–	4,0–4,5	4,0–5,5
Температура	30–60	15–30	45–50	40–60
Плотность тока, А/дм ²	5–12	0,5–4,0	2–20	0,5–2,0

Примечания.

1. Под сульфатом никеля понимается семиводная соль $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, под хлоридом никеля — шестиводная соль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, под ацетатом и сульфаматом никеля — четырехводные соли, под сульфатами магния и натрия — соответственно семиводная и десятиводная соли.
2. В электролиты № 1, 3, 4, 5, 6 могут вводиться смачиватели и блескообразующие добавки (0,1–1 г/л лаурилсульфата натрия, 0,5–2 г/л сахараина, 0,1 г/л фталимида, 0,1–0,4 г/л бутиндиола и др.).
3. Электролит № 8 позволяет повышать плотность тока при его разбавлении.

4. Имеются данные о возможности замены борной кислоты на малооновую (20 г/л).
5. Для получения композиционных покрытий в растворы никелирования вводят дисперсную фазу с частицами размером порядка 1 мкм (например, аэросил). Возможно и зарастивание значительно более крупных частиц, в частности алмаза.

Как видно из табл. 3.9, плотность тока для разных растворов, температур и условий перемешивания меняется в очень широких пределах. Отмечено положительное влияние нестационарных режимов осаждения.

Никель часто осаждают в несколько слоев, первый из которых матовый или полуматовый, но без серосодержащих веществ. Второй (тонкий) слой наносят из раствора с серосодержащей добавкой, а внешний блестящий слой — из раствора с блескообразователем, причем сера в этом слое содержится в малой концентрации. Такие покрытия по сравнению с однослойными отличаются несколько более высоким блеском и коррозионной стойкостью.

Осадки **черного никеля** получают из раствора на основе сульфата никеля и сульфата цинка (соответственно 50 и 25 г/л семиводных солей), который дополнительно содержит 45 г/л сульфата аммония и 15 г/л роданида калия. Осаждение проводится при очень низкой плотности тока (0,1–0,2 А/дм²), причем за 30–40 минут осаждается покрытие толщиной около 1 мкм.

3.7.4. Приготовление электролитов

Для того чтобы раствор никелирования работал длительное время без неполадок, очень важно сразу правильно его приготовить.

Для этого в теплой или даже горячей (до 60 °С) воде, взятой в объеме 0,6–0,7 от общего предполагаемого объема электролита, растворяют при интенсивном перемешивании сначала борную кислоту, затем соли никеля и другие вещества (кроме добавок). Отдельно в горячей воде растворяют только фториды, если они входят в состав раствора.

Добавки растворяют в отдельных порциях теплой воды. В частности, сахарин растворяют из расчета 100 г/л, т.е. примерно в одной сотой общего объема раствора, добавляя при растворении одномолярный раствор NaOH для нейтрализации, и нейтральный раствор вливают в ванну при перемешивании. Фталимид и сульфамиды размешивают в горячей воде и вводят в электролит в виде суспензий. Сульфокислоты растворяют в небольшом количестве холодной воды (они хорошо растворимы) и, прежде чем добавить в рабочий раствор, нейтрализуют щелочью (если используются готовые натриевые соли сульфокислот, то нейтрализации не требуется). Смачиватель (обычно

лаурилсульфат натрия), а также бутиндиол и сульфосалициловую кислоту также растворяют отдельно.

Непосредственно в рабочий раствор можно вводить антипиттинговые добавки, формалин, хлорамин, а также выпускаемые промышленностью готовые растворы добавок блескообразователей.

Все эти операции проводятся при интенсивном перемешивании.

После внесения в раствор всех компонентов его объем доводят до необходимой величины, и раствор подвергают очистке. Для этого в раствор понемногу вносят при перемешивании свежесажженный основной карбонат никеля (до pH около 5,0) и 1 г/л пероксида водорода, продолжая перемешивать около получаса. Карбонат никеля получают для этой цели действием на раствор сульфата никеля раствора Na_2CO_3 . Далее к раствору добавляют активированный уголь из расчета 2–3 г/л и вновь перемешивают раствор около двух часов, после чего дают отстояться и фильтруют.

В этом заключается так называемая химическая очистка. После ее завершения выполняется еще и «селективная очистка», при которой раствор подкисляют до pH 3,5 и при перемешивании и температуре 60 °С прорабатывают при катодной плотности тока 0,2–0,3 А/дм² в течение 8–10 часов или более. При этом крайне желательно использовать возможно большую площадь поверхности катодов. Данную процедуру желательно периодически повторять, как и фильтрацию (желательно непрерывная фильтрация).

Последней операцией является доведение pH до нужной величины.

Подкисление электролита никелирования следует производить разбавленной 1:4 серной или сульфаминовой кислотой (в зависимости от типа раствора), а подщелачивание — свежесажженным карбонатом никеля (в случае растворов, содержащих хлориды, допускается подщелачивание 3%-м раствором NaOH).

3.7.5. Аноды

Никелирование обычно выполняется с растворимыми никелевыми анодами. В принципе в качестве анодов пригодны любые пластины, листы или стержни из достаточно чистого никеля. Однако никелевые аноды имеют склонность к пассивированию (особенно при высоких pH), а также к шламообразованию. Поэтому самые общие рекомендации заключаются в использовании невысоких анодных плотностей тока, введении в состав электролитов активирующих веществ (обычно ионов хлорида, иногда — фторида), а также помещении анодов в чехлы из специальных тканей.

Иногда никель, предназначенный для применения в качестве анодов, подвергают предварительной термообработке с целью рекристаллизации материала (при этом кристаллиты приобретают размер до 50 мкм).

Для снижения образования шлама и устранения склонности к пассивированию выпускают специальные аноды, содержащие небольшие количества серы (до 0,01%). Хорошо работают также литые никелевые аноды, содержащие небольшие количества оксида никеля, углерода и кремния. В процессе растворения на их поверхности образуется пленка, которая не мешает растворению, но препятствует выпадению частиц шлама.

Удобны специальные аноды, имеющие овальное или ромбовидное сечение: в процессе растворения их поверхность не уменьшается.

3.7.6. Удаление нежелательных примесей

К нежелательным примесям в растворах никелирования относятся ионы ряда металлов, особенно цинка, меди, железа, свинца и хрома.

При этом медь и цинк удается удалить в процессе проработки электролита током, а железо — при химической очистке. Более сложно избавиться от примеси ионов хрома. Прежде всего необходимо ионы Cr(VI) перевести в Cr(III) путем добавления бисульфита натрия (3 г на 1 г Cr(VI) по данным анализа). Трехзарядные ионы хрома удаляются в виде осадка гидроксида при подщелачивании раствора до pH выше 5,5.

Примеси различных органических веществ удаляют путем добавления перекиси водорода или марганцевокислого калия.

3.7.7. Корректирование электролитов

Корректировать электролит следует периодически, причем прежде всего необходимо следить за кислотностью, поддерживая ее уровень, как это указано выше, путем добавления разбавленной кислоты. Корректирование по добавкам следует производить по мере пропускания определенного количества электричества, которое для разных добавок различно. Кроме того, блескообразователи вводят просто по мере ухудшения блеска, а антипиттинговые добавки — при появлении питтинга. Некоторые добавки требуют периодического проведения химического или спектрофотометрического анализа (обычно после пропускания 10–20 ампер-часов на литр раствора). Бутиндиол добавляют из расчета 30 г на 1000 А-ч, сахарин — 10 г на 1000 А-ч, фталимид — 5 г на 1000 А-ч.

3.7.8. Осаждение сплавов на основе никеля

Сплавы **никель—кобальт** представляют интерес как магнитотвердые (имеют высокую коэрцитивную силу). Для их получения применяют растворы, содержащие по 150 г/л сульфатов никеля и кобальта (либо по 200 г/л сульфаматов), а также 30 г/л борной кислоты и 15 г/л хло-

рида магния или калия, а также 0,1–1 г/л лаурилсульфата натрия. Сульфатный раствор лучше работает при 40–60 °С и pH 4–5, сульфаматный — при 20–25 °С и pH 2–4. Плотность тока 1–2,5 А/дм². Состав сплава можно регулировать, изменяя соотношение концентраций солей кобальта и никеля.

Сплавы **никель—цинк** (точнее, **цинк—никель**, так как они содержат 75–85% цинка) получают из хлораммонийных растворов состава (в г/л): хлорида никеля (шестиводного) — 80–100, хлорида цинка — 150–200, хлорида аммония — 120–150, уксусной кислоты — 25–30, сульфосалициловой кислоты — 2 при 20–40 °С и плотности тока 1–5 А/дм². Возможно добавление полиэтиленгликоля. Вместо уксусной и сульфосалициловой кислот можно применить борную кислоту или глицин, а вместо хлорида цинка — оксид цинка (20 г/л).

Сплавы **никель—палладий** можно получать из раствора смешанного анионного состава, который готовят добавлением сульфаминовой кислоты к раствору хлоридов никеля, палладия и аммония с последующим доведением pH раствором аммиака до 8,3–8,5.

Раствор для осаждения сплава **никель—рений** содержит 50 г/л сульфата никеля (семиводного), 2 г/л перрената калия, 15 г/л винной кислоты, 20 г/л виннокислого натрия, а также 150 мл/л 25%-го раствора аммиака (pH 10).

Сплавы **никеля с фосфором**, содержащие 10–15% Р, обладают очень высокой твердостью. Для их получения в любой раствор никелирования добавляют по 20–40 г/л ортофосфата и гипофосфита натрия. Процесс ведется при температуре 90 °С и выше при pH 2,0–2,5.

3.7.9. Удаление некачественных покрытий

Снятие никелевых покрытий производят анодным растворением при 8–10 А/дм² в растворе 600 мл/л серной кислоты, к которому добавляют 30 г/л глицина, 30 г/л сульфата магния и 25 г/л трибутиламина. Процесс ведется при комнатной температуре, со свинцовым катодом. Осадок толщиной 20 мкм при этом растворяется примерно за 10 минут.

3.8. Хром

3.8.1. Свойства хромовых покрытий и области их применения

Хотя в электрохимическом отношении хром активен и имеет весьма отрицательный потенциал, он в большинстве случаев полностью пассивируется и становится коррозионностойким, защищая основу катодно. При этом многие его другие положительные качества делают

хром незаменимым в качестве металла для финишной отделки. Многообразие этих качеств делает номенклатуру хромовых покрытий очень широкой.

Достоинства

1. Высокая твердость (до 11 000 МПа), износостойкость, возможность резкого увеличения износостойкости поверхности изделий. Хром термостоек, причем сохраняет твердость вплоть до температур 350–400 °С.
2. Высокая коррозионная стойкость, в том числе при высокой температуре. Хром устойчив в холодных растворах мерной и азотной кислот, в окисляющих растворах, не тускнеет в серосодержащей атмосфере при 400–450 °С.
3. Обеспечивает очень хорошее сцепление с поверхностью стали или подслоя (обычно никеля или меди), практически не отслаивается.
4. Имеет низкий коэффициент трения по металлам, особенно со смазкой, пригоден в качестве антифрикционного материала. При этом микротрещиноватый хром отлично удерживает смазку.
5. Допускает получение толстых (до 0,5 мм) покрытий.
6. Имеет отличные декоративные свойства, не меняющиеся во времени даже в серосодержащих средах. Имеет высокую и стабильную отражательную способность, пригоден для отражателей.
7. Возможно получение черных неотражающих поверхностей с коэффициентом поглощения света до 97%, стойких в вакууме.
8. Обладает барьерными (антидиффузионными) свойствами.

Недостатки

1. Имея в реальных условиях положительный потенциал, не обеспечивает электрохимической (анодной) защиты стали.
2. Имеет невысокую пластичность и возможность притирания, приводит к снижению усталостной прочности стали.
3. Нестоек в атмосфере фтористого и хлористого водорода.
4. Имеет довольно высокие внутренние напряжения, повышенную хрупкость, склонность к наводороживанию и растрескиванию, снижает усталостную прочность стальной основы.
5. Не паяется и плохо сваривается, имеет плохую электропроводность.
6. Хромирование происходит при низком выходе по току, и при этом из шестизарядных ионов, в связи с чем высок расход электричества при невысокой скорости осаждения и низкой РС.
7. Необходимо очень строго поддерживать условия осаждения.
8. Электролиты токсичны.

Указанным свойствам хрома вполне соответствуют области применения хромовых гальванопокрытий. Хромовые покрытия используются:

а) как защитно-декоративные, главным образом с подслоями никеля и меди. Такие покрытия хорошо защищают стальную основу от коррозии, обеспечивая декоративный вид изделий. Защитно-декоративному хромированию подвергают детали автомобилей, мотоциклов и велосипедов, бытовой техники, медицинских инструментов, приборов и т.д. Толщина таких покрытий обычно составляет 1–1,5 мкм, в случае изделий из меди и ее сплавов — до 10 мкм;

б) как износостойкие и одновременно коррозионно-защитные покрытия. В основном с этой целью производится хромирование шеек валов, поршневых колец и стенок цилиндров двигателей внутреннего сгорания, измерительных инструментов, инструментов для холодной обработки металлов. В этих случаях толщина покрытий составляет около 10 мкм, но в отдельных случаях может достигать и 50 мкм, а в случае поршневых колец и 200 мкм пористого хрома.

С этой же целью производится хромирование штампов, матриц и пресс-форм (для неметаллических материалов). Такие покрытия к тому же снижают смачиваемость поверхности расплавленным материалом и предотвращают налипание, улучшая условия работы штампов и обеспечивая высокое качество поверхности готовых изделий. Толщина хромового покрытия штампов 20–60 мкм;

в) для защиты от коррозии крепежных изделий. Толщина покрытия в случае резьбовых изделий составляет примерно 0,01 от шага резьбы;

г) для повышения отражательной способности поверхности — в производстве прожекторов и различных отражателей, не тускнеющих при воздействии атмосферы и при повышенной температуре. Толщина в этом случае 0,5 мкм;

д) для восстановления первоначальных размеров изношенных деталей (в основном валов, втулок, коленчатых валов, шпинделей станков), изготовленных из термообработанной стали. Толщина осадков до 0,2 мм.

3.8.2. Состав электролитов хромирования

Основой всех распространенных электролитов является хромовый ангидрид CrO_3 , раствор которого в воде является сильной кислотой, точнее, смесью кислот H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выделение хрома в металлической форме при электролизе такого раствора возможно только в присутствии некоторых анионов, каталитически действующих на процесс полного восстановления хрома. Наиболее распространено добавление анионов сульфата SO_4 , обычно в виде серной кислоты, при соотношении (по массе) 1:100 по отношению к хромовому ангидриду.

Сходное с сульфатом действие оказывают анионы фторида F^- и SiF_6^- . Если раствор содержит и сульфат, и фторсодержащие анионы, то доля сульфата должна быть менее 1%.

Концентрация раствора (в пересчете на CrO_3) обычно составляет 150–350 г/л, чаще 250–280 г/л (более разбавленные растворы используют для получения особо износостойких покрытий, более концентрированные — для получения более мягких, полирующихся защитно-декоративных покрытий).

Содержание сульфата в соответствии со сказанным выше составляет 1,5–3,5 г/л, в оптимальных электролитах 2,5–2,8 г/л. Повышение концентрации SO_4^{2-} до 5–6 г/л приводит к возрастанию пористости покрытий. Как показывает практика, сульфат полезно частично заменить кремнефторидом; можно рекомендовать содержание сульфата около 2 г/л при концентрации кремнефторида натрия 4 г/л (или кремнефторида калия 6 г/л). Можно просто ввести в раствор около 4 г/л фторида натрия. Наряду с этим используют метансульфоокислоту или метилсульфохлорид (1–3 г/л), диоксид селена (3–4 мг/л). Сульфат можно вводить не только в виде серной кислоты, но и в виде сульфата стронция, который помещают в отдельную емкость. Эта соль малорастворима, и ее вводят в количестве, незначительно превышающем растворимость, а именно около 6 г/л. При этом концентрация сульфата автоматически поддерживается на необходимом уровне. Такие растворы называются саморегулирующимися. В процессе приготовления таких электролитов сначала вводят углекислый стронций до израсходования сульфата по реакции $SrCO_3 + H_2SO_4 = SrSO_4 + H_2O + CO_2$ (для этого нужно предварительно аналитически определить содержание сульфата в растворе — он обычно является примесью в хромовом ангидриде).

Саморегулирующиеся растворы могут содержать также кремнефториды калия или натрия. Растворы с кремнефторидами довольно агрессивны, поэтому необходимо уделить внимание футеровке ванн (винипласт) и особенно защите непокрываемых частей изделий.

Рабочая температура при хромировании в среднем около 55 °С, плотность тока 0,50–0,55 А/см², выход по току при этом зависит от состава раствора и составляет 15–35%. Растворы хромирования отличаются низкой РС и невысокой кроющей способностью.

Тетрахроматные растворы отличаются тем, что в них часть кислоты нейтрализована щелочью. Они менее агрессивны по сравнению с обычными, имеют более высокую РС, работают при комнатной температуре и пригодны для непосредственного хромирования латуни и цинковых сплавов.

В процессе эксплуатации концентрация основного компонента — хромовой кислоты — уменьшается, и раствор следует иногда корректировать.

3.8.3. Приготовление электролитов

Хромовый ангидрид представляет собой кристаллическое вещество темно-красного цвета, поглощающее воду из воздуха. Расчетное количество CrO_3 растворяют (если необходимо, большие куски предварительно дробят) в 0,6 общего объема воды при температуре 60–80 °С. Вода должна быть свободна от ионов железа, поэтому лучше использовать конденсат или дистиллат.

Обычно используют хромовый ангидрид технической чистоты, который содержит некоторое количество сульфата. В связи с этим, прежде чем добавлять сульфат, необходимо проанализировать полученный раствор на содержание ионов сульфата. Если сульфат находится в избытке, его следует высадить путем добавления рассчитанного количества углекислого бария (предварительно смешанного с водой). Количество углекислого бария должно превышать количество сульфата в 2,2 раза. Затем раствор перемешивают и дают отстояться, после чего декантируют (сливают с осадка).

Только после этого можно добавлять серную кислоту, фторид натрия или сульфат стронция. Затем, если необходимо, вводят расчетное количество кремнефторида и доводят объем раствора до заданной величины.

Готовый раствор должен содержать около 3 г/л трехвалентных ионов хрома (не более 10 г/л) и не более 10 г/л ионов железа.

Если, наряду с указанными компонентами, раствор должен содержать какие-либо добавки, их вводят после растворения основных компонентов. В настоящее время имеются органические добавки, позволяющие устойчиво получать хромовые покрытия высокого качества при довольно высоком выходе по току.

Раствор прорабатывают током при температуре 50 °С при катодной плотности тока 15–20 А/дм² и анодной плотности тока 1,5–2 А/дм². Пропускают до 6–8 ампер-часов на литр раствора. Окончательно полученный раствор не должен содержать нитратов.

3.8.4. Особенности

Хромирование обладает многими специфическими чертами, отличающими этот процесс от других в гальванотехнике. Во-первых, осадки хрома получаются из **растворов кислоты**, а не соли. Это влечет за собой ряд особенностей, в частности очень низкую величину pH и, соответственно, высокую скорость параллельного выделения водорода. Кроме того, электрохимический процесс выделения хрома является многостадийным.

Электрохимические переходы $\text{Cr}^{+6} > \text{Cr}^{+3}$ происходят очень быстро, но промежуточные ионы Cr^{3+} являются стабильными, а процесс их дальнейшего восстановления до Cr^{2+} и далее до металлического

хрома относительно медленный. Поэтому часть ионов Cr^{3+} , образованных на катоде, успевает перейти в раствор. В дальнейшем может наступить равновесие между скоростью их перехода с катода в раствор и скоростью окисления на аноде обратно в шестивалентную форму, но сначала они накапливаются в электролите. Условием нормальной эксплуатации электролита является содержание в нем 3–8 г/л этих ионов, так как они непосредственно участвуют в механизме хромирования, входя в состав прикатодного слоя. Слишком большие концентрации ионов Cr^{3+} также недопустимы, так как приводят к нарушениям технологического процесса и ухудшению качества покрытий. Столь же важно и соблюдение концентраций сульфата, фторида и/или кремнефторида, а также ионов Fe^{3+} .

Плотность тока, при которой работают ванны хромирования, значительно выше, чем обычно применяют в гальванотехнике, и достигает 100 А/дм². Напротив, аномально низким является $\text{ВТ}_\text{к}$, часто составляющий всего 10–15% (в саморегулирующихся растворах около 20%, в тетрахроматных до 35%). Низкой является РС — вследствие низкой поляризуемости и из-за увеличения $\text{ВТ}_\text{к}$ с плотностью тока, а также кроющая способность.

Очень важно при хромировании поддерживать не только соотношения концентраций компонентов, но также соотношение между температурой и плотностью тока. В целом имеется четкая связь между концентрацией раствора, температурой и плотностью тока. Обычно повышение температуры на 1 градус или повышение концентрации хромовой кислоты на 10 г/л соответствует повышению плотности тока на 2 А/дм².

Важно, чтобы уже в начале процесса изделие имело необходимую температуру, поэтому массивные детали иногда приходится предварительно прогревать в воде (это лучше, чем прогревать уже в растворе хромирования до включения тока).

При изменении условий сильно изменяются и свойства покрытий. Износостойкие покрытия получают преимущественно из относительно разбавленных электролитов, а так называемый молочный хром — из более концентрированных. («Молочный» хром — осадки беловатого цвета — имеет очень низкую пористость и почти не имеет трещин; его осаждают при температуре 65–70 °С и пониженной плотности тока — 30–40 А/дм².) Максимальная твердость покрытий достигается при температуре около 40 °С и при плотности тока около 40 А/дм², а максимальная износостойкость — при 60 °С и 60 А/дм². В среднем оптимальная температура процесса 55–60 °С.

Существенную роль в суммарном процессе играет образуемая у поверхности катода тонкая пленка, состоящая из промежуточных продуктов электролиза с участием каталитических анионов. Именно поэтому при хромировании не применяют механического перемеши-

вания: оно может разрушить пленку. Можно, однако, применить ультразвуковое перемешивание. Применяется также метод нанесения покрытий в проточном электролите, особенно при хромировании деталей в виде тел вращения. Это возможно при гидродинамическом режиме перехода от ламинарного потока к турбулентному, и притом в отсутствие составляющей скорости потока, направленной перпендикулярно катоду. Лучше всего обеспечить движение потока по винтовой линии вдоль поверхности покрываемого изделия со скоростью около 1 м/с. Геометрическое расположение электродов может быть различным. Возможно, например, поступление электролита в межэлектродное пространство со стороны анода под определенным углом к поверхности катода. В таком потоке скорость хромирования может быть увеличена в несколько раз (до 2–3 мкм/мин) за счет повышения плотности тока и выхода по току.

3.8.5. Аноды

Хромирование выполняют с нерастворимыми свинцовыми анодами, поскольку хромовые аноды растворяются с образованием трехзарядных ионов хрома, избыток которых портит электролит. Недостатком свинцовых анодов является образование на них темно-коричневой пленки (даже корки) из малорастворимой хромовокислой соли свинца и пероксида свинца $\beta\text{-PbO}_2$, который образуется при взаимодействии анода с выделяющимся на нем кислородом. В результате этого увеличивается напряжение на электролизере и ухудшается распределение тока (особенно при локальном образовании корки). Наряду с выделением кислорода, на аноде происходит окисление трехзарядного хрома до шестивалентного, но выход этого процесса по току невысок.

Лучше себя ведут свинцовые аноды, содержащие сурьму или олово (5–8%) либо сурьму вместе с оловом. Образующаяся на таких анодах пленка обладает достаточной проводимостью. Аноды же из чистого свинца приходится время от времени (обычно раз в смену) подтапливать в 10%-й соляной кислоте либо (лучше) в 10%-м растворе NaOH с добавлением 100 г/л калия-натрия виннокислого, после чего их очищают металлическими щетками. В случае длительных перерывов электролиза такие аноды извлекают из раствора и держат в воде. Применяют также аноды из сплава свинца с серебром или из платинированного титана.

3.8.6. Корректирование

Корректировать растворы хромирования приходится в силу того, что работают с нерастворимыми анодами. Прежде всего в раствор добавляют хромовый ангидрид, который растворяют в отдельной емкости

и выделяют из него избыточный сульфат свежесажленным карбонатом бария. Перемешанный раствор после отстаивания декантируют, после чего переводят в электролизер во время перерыва в электроосаждении. Вместо карбоната бария можно использовать свежесажженный хромат свинца, а также гидроксид бария.

Концентрацию хромовой кислоты в ванне обычно определяют по измерениям плотности, которая связана с содержанием кислоты линейной зависимостью: $C = 1450(\rho - 1)$, где C — концентрация CrO_3 (в г/л), ρ — плотность раствора (в г/см³).

Плотность при этом следует определять после остывания раствора до комнатной температуры.

При накоплении в растворе избыточного количества ионов трехзарядного хрома, что происходит из-за несогласования катодной и анодной плотностей тока (накопления не происходит при i_k/i_a от 1 до 2), раствор прорабатывают так же, как при первоначальном приготовлении. Можно, кроме того, увеличить поверхность анодов и некоторое время работать с перемешиванием; это позволит эффективно снизить концентрацию Cr^{3+} до необходимой величины. Наконец, возможна очистка раствора с помощью фильтрации через колонку, содержащую катионообменную смолу (сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола).

Корректирование по ионам сульфата обычно проводят раз в неделю на основании данных химического анализа. Вводят серную кислоту во время перерыва электролиза, затем раствор перемешивают.

Избыточное количество ионов железа можно попытаться осадить желтой кровяной солью, понемногу добавляя ее; полученный осадок необходимо отфильтровать. Периодическая декантация раствора или фильтрация (например, через стеклянную вату) желательна, так как шлам постепенно накапливается.

3.8.7. Хромирование из растворов на основе солей трехвалентного хрома

Многочисленные исследовательские работы по поиску растворов хромирования на основе солей трехвалентного хрома привели к созданию нескольких рецептов, которые можно рекомендовать для практического применения наряду с традиционными электролитами на основе хромовой кислоты. Наилучшим, видимо, является раствор с оксалатом натрия, рекомендуемый А. А. Едигаряном и Ю. М. Полукаровым: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100–150 г/л, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 20–30 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 100 г/л, Na_2SO_4 80 г/л. Этот раствор работает при pH 1,1–2,1, температуре 35–40 °С и плотности тока 20–50 А/дм².

3.9. Железо

Электрохимически осажденное железо отличается от обычного металлургического более высокой твердостью, что обусловлено очень мелким размером зерен и включениями углерода.

Применяется железнение главным образом для осаждения толстых покрытий при восстановлении изношенных деталей, а также в сплавах как компонент магнитных слоев. В полиграфии железнят медные клише для увеличения срока их работы. Кроме того, железом покрывают пластины из твердых сплавов, когда их присоединяют наплавкой к держателю — при этом улучшается прочность присоединения.

Для практического использования обычно рекомендуют два типа растворов — сульфатные и хлоридные. Типичный сульфатный раствор содержит 200–250 (иногда до 400) г/л сульфата двухвалентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, к которому можно добавить 50–70 г/л сульфата калия, магния или алюминия, а также 1–2 г/л щавелевой, серной или соляной кислоты. В таком растворе можно работать при температуре 20–40 °С и плотности тока до 5–6 А/дм² (выход по току составляет в среднем около 85%).

Основные компоненты более распространенных хлоридных электролитов — хлорид двухвалентного железа (хлористое железо) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и соляная кислота. Хлорид содержится в рекомендуемых растворах в концентрации 200–500 г/л, концентрированная кислота — 2–3 г/л (при более высоком содержании кислоты резко уменьшается выход по току). Растворы этого типа могут работать как при комнатной температуре, так и при нагревании до 80–90 °С (кислотность горячих растворов должна быть выше). Иногда в раствор вводят хлорид калия, натрия или кальция. Плотность тока в растворах данного типа много выше, чем в сульфатных, — до 30 А/дм², выход по току несколько выше (до 90%), а внутренние напряжения в покрытиях ниже. Следует, однако, иметь в виду, что хлоридные растворы много более агрессивны по сравнению с сульфатными.

Электролиты перед началом эксплуатации необходимо длительно проработать током (0,1–0,2 А/дм²).

Для контроля содержания хлорида железа в простых электролитах достаточно измерить их плотность ρ при комнатной температуре. Содержание хлорида железа C в г/л находят по формуле: $C = 1740(\rho - 1)$, где ρ — плотность в г/см³.

Покрытия более высокого качества можно получать из метилсульфатных и сульфатных растворов, но они пока недостаточно доступны.

При электроосаждении железа применяют растворимые аноды из малоуглеродистой стали, помещенные в чехлы во избежание загрязнения раствора анодным шламом. Иногда в дополнение к ним навешивают свинцовые аноды.

3.10. Легкоплавкие металлы

3.10.1. Свинец

Свинец сравнительно редко используется в качестве индивидуального гальванического покрытия. Это мягкий металл, не обладающий декоративным внешним видом. Свинцевание применяют главным образом для защиты сплавов железа, меди и алюминия от коррозии под действием серной кислоты и других соединений, содержащих серу.

Беспористые свинцовые покрытия толщиной 50–150 мкм и более довольно стойки в парах сероводорода и сернистого газа, в хромовой кислоте. Покрытия устойчивы на воздухе, в ряде органических сред (например, в бензине и других жидких топливах), в атмосфере хлора. Такая стойкость связана с образованием толстых защитных пленок. В тех средах, где образуемые соединения растворимы, свинец неустойчив — в частности, в уксусной кислоте, щелочах, в азотной кислоте и нитратах.

Наряду с этим свинец обладает хорошими антифрикционными свойствами. Специфической областью применения свинцовых покрытий является собственно гальванотехника, где свинцеванию подвергают подвески (для их защиты от растворения в некоторых электролитах, например при электрополировании). Свинец используют в качестве нерастворимых анодов, а также для футеровки электролизеров.

Ни по механическим, ни по электрическим характеристикам свинцовые покрытия интереса не представляют. Можно отметить лишь легкость деформации оцинкованных изделий из железа, в связи с чем их удобно использовать для штамповки.

Сам свинец, его соединения и электролиты для осаждения свинца довольно токсичны.

Составы растворов и условия осаждения

Составы растворов свинцевания очень просты и содержат 150–200 г/л фторбората или фенолсульфоната свинца. В первом случае раствор содержит еще 50–100 г/л борфтористоводородной и 20 г/л борной кислоты, а во втором — 25–40 г/л парафенолсульфоновой кислоты.

При их приготовлении сначала растворяют соль свинца, которую можно получать непосредственным растворением карбоната свинца в соответствующих кислотах. Затем добавляется кислота. В качестве коллоидной поверхностно-активной добавки обычно рекомендуют использовать мездровый (столярный) клей, который предварительно замачивают в отдельной емкости для набухания. Используют также желатин. После введения добавок раствор доводят водой до необходимого объема. Борную кислоту также растворяют отдельно.

Работают эти растворы при 20–30 °С и плотности тока 1,0–1,5 А/дм², со свинцовыми анодами.

При отсутствии фторбората свинца его можно приготовить путем добавления к борфтористоводородной кислоте оксида, карбоната (или основного карбоната) двухвалентного свинца.

Если во фторборатном растворе анодно растворить 20–30 г/л индия (со стальными катодами, при анодной плотности тока 5 А/дм²), то из полученного раствора можно осаждать сплав свинец—индий, обладающий высокими антифрикционными свойствами.

3.10.2. Кадмий

В силу токсичности соединений кадмия, а также более высокой стоимости он применяется в промышленности много реже, чем цинк, хотя по коррозионно-защитным свойствам эти два металла близки. Обычно подчеркивают более высокую стойкость кадмия в морской атмосфере и вообще во влажном климате. Наряду с чистым кадмием применяют покрытия из его сплавов с оловом, никелем и цинком.

Электроосаждение кадмия, как и цинкование, производят из кислых растворов, имеющих относительно низкую РС, цианидных и хлор-аммонийных. Несколько употребительных составов (в г/л) приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

№ раствора Компоненты	1	2	3
Сульфат кадмия	40–60		
Хлорид кадмия			40–50
Оксид кадмия		25–40	
Цианид натрия		80–130	
Сульфат аммония	240–250		
Хлорид аммония			200–280
Хлорид натрия			30–40
Диспергатор НФ (35%)	50–100		
Сульфат натрия		40–60	
Гидроксид натрия		20–30	
Уротропин	15–20		
Тиомочевина			7–10
рН	4–6		
Температура	18–30	18–30	
Плотность тока, А/дм ²	0,5–1,5	0,5–2	

Раствор № 1 готовят, растворяя отдельно в горячей воде сульфат кадмия, сульфат аммония и уротропин (гексаметиленetetрамин). Растворы сливают вместе в рабочей ванне и добавляют диспергатор НФ (технический, марки Б). Затем после перемешивания раствор подкисляют слабым (3%-м) раствором серной кислоты до pH около 5, после чего можно ввести предварительно отдельно растворенный в небольшом количестве воды препарат ОС-20 (при перемешивании).

Раствор прорабатывают при катодной плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$, предварительно подкислив раствор до pH около 2. Для удаления органических загрязнений проводят проработку при анодной плотности тока около 6 А/дм^2 , после подкисления до pH 1,2.

Цианидный раствор (№ 2) получают растворением в растворе цианида натрия подготовленной заранее кашицы из оксида кадмия (либо свежесажженного гидроксида), и только после полного растворения добавляют растворы щелочи и затем остальные компоненты, также в виде отдельно приготовленных растворов. В раствор вводят 8–12 г/л декстрина.

Хлораммонийный раствор (№ 3) готовят следующим образом. В 0,6 от общего объема раствора растворяют последовательно хлориды аммония, кадмия и натрия, после чего добавляют тиомочевину или этиленгликоль, а также заранее замоченный (примерно на сутки) клей (1–2 г/л). Прорабатывают такой раствор при $0,3\text{--}0,4 \text{ А/дм}^2$.

3.10.3. Сурьма

Сурьму в гальванотехнике применяют почти исключительно в виде сплавов (например, с серебром и оловом). Однако и покрытия из чистой сурьмы представляют определенный интерес как коррозионно-защитные.

Чистую сурьму можно получить из раствора, содержащего 50–100 г/л сурьмянистого ангидрида Sb_2O_3 , 300–350 г/л лимонной кислоты (часть которой можно заменить глюконовой) и 200 г/л пятиводного цитрата калия или натрия.

Осаждение ведется при температуре $30\text{--}60^\circ\text{C}$ с анодами из сурьмы, плотность тока $1\text{--}3 \text{ А/дм}^2$. Катодный выход по току превышает 95%.

3.10.4. Висмут

Область применения висмута — главным образом в виде сплава с оловом, в котором он препятствует росту нитевидных кристаллов. Чистый висмут применяется значительно реже, например как антифрикционное покрытие, более дешевое, чем индиевое.

Наиболее простым раствором для осаждения висмута является фторборатный, содержащий 350–380 г/л фторбората висмута и 75–90 г/л свободной борфтористоводородной кислоты. Осаждение производится при комнатной температуре при 0,1–0,5 А/дм².

3.10.5. Индий

Индий применяют как в виде сплавов со свинцом, кадмием и некоторыми другими металлами, так и в индивидуальном виде. По сравнению со свинцом индий более стоек в среде минеральных смазочных масел, однако более легкоплавок. Индий имеет очень высокие антифрикционные свойства, в связи с чем используется в подшипниках.

Для приготовления электролита лучше всего анодно растворять металлический индий в растворе сульфаминовой кислоты при i_a 10 А/дм². После достижения концентрации сульфамата индия 100 г/л в раствор вводят сульфамат натрия (150 г/л), поваренную соль (50 г/л) и добавки декстрозы (6–8 г/л) и 2 г/л триэтаноламина. Электролиз ведут при рН 3,5, комнатной температуре и плотности тока 4–6 А/дм², с индиевыми анодами. Раствор обладает довольно высокими ВТ и РС.

Индиевые покрытия можно получить и из сульфатного раствора, содержащего 50 г/л сульфата индия и 10 г/л сульфата натрия (десятиводного). В раствор, кроме того, вводят 10–12 г/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и добавку желатина. Осаждение проводится при 20–25 °С и плотности тока около 3 А/дм². Выход по току около 70%, рН раствора 2,0–2,7.

3.11. Платиновые металлы

Хотя электрохимическим осаждением можно получить покрытия из всех металлов подгрупп платины и рутения, достаточно широко применяют осаждение трех из них — родия, палладия и платины.

3.11.1. Родий

Родий обладает рядом очень ценных свойств, перечисленных ниже.

Достоинства

1. Очень высокая твердость (свыше 8000 МПа) и износостойкость, значительный предел прочности, малая эрозия при работе в качестве контактного материала.
2. Очень высокая коррозионная стойкость практически во всех агрессивных средах, включая среды серосодержащие и с высокой влажностью.
3. Устойчив в растворах плавиковой кислоты, в связи с чем пригоден при обработке устройств с кремниевыми полупроводниками.

4. Очень высокая и устойчивая отражательная способность (но несколько ниже, чем у серебра). Пригоден для покрытия отражателей, в том числе поверх серебра. Оптические характеристики стабильны до температуры 350–450 °С.
5. Привлекательные декоративные качества.
6. Довольно высокая удельная электропроводность, низкое переходное сопротивление.
7. Сплавы родия с никелем, кобальтом, индием, вольфрамом обладают уникальными свойствами (чрезвычайно высокая износостойкость, химическая стойкость и твердость).
8. Обладает барьерными свойствами, пригоден в качестве барьера между слоями меди и золота, железа и серебра, предотвращая их взаимную диффузию.

Недостатки

1. Высокие внутренние напряжения (в основном вследствие наводороживания), склонен к растрескиванию при толщинах свыше 3 мкм.
2. Блеск поверхности покрытий снижается при увеличении их толщины.
3. Процесс осаждения требует высокой чистоты реактивов и воды. Часто возникают трудности при эксплуатации растворов, свойства осадков не всегда хорошо воспроизводятся.
4. Растворы довольно токсичны.

Указанные свойства делают родий очень желательным материалом для отражателей, для контактов, особенно работающих в жестких режимах, как очень твердый и износостойкий материал со стабильными до 500 °С свойствами и очень высокой коррозионной стойкостью.

Свойства покрытий остаются стабильными в большинстве сред, в том числе содержащих соединения серы. Основным недостатком родиевых покрытий являются довольно высокие внутренние напряжения, приводящие уже при небольших толщинах к растрескиванию.

Составы растворов и условия осаждения

Для получения родиевых покрытий, как правило, применяют сернокислые электролиты, содержащие (в г/л) сернокислого родия $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 15–35, серной кислоты — 40–80 и сернокислого магния — 20–25. Для снижения внутренних напряжений в покрытиях считается целесообразным добавить 10–20 г/л сульфаминовой или 2–3 г/л селеновой кислоты. Процесс ведется при температуре 18–40 °С, плотность тока 0,8–2 А/дм², выход по току около 70%. Аноды — родиевые, причем анодная плотность тока должна быть примерно в 3 раза ниже катодной во избежание окисления ионов родия до более высокой валентности (это бывает заметно

по изменению цвета раствора). При родировании используют и нерастворимые аноды (платинированный титан или платину).

Если отсутствует указанная соль — сульфат родия, то раствор можно приготовить и исходя из хлорида, который является наиболее доступной солью этого металла. После растворения хлорида в горячей воде к горячему раствору RhCl_3 добавляют 30%-й раствор щелочи. После выпадения осадка гидроксида родия его необходимо тщательно (многократно) отмыть от следов хлорида, так как хлорид наряду с ионами железа, цинка и меди не должен присутствовать в электролите (их максимальная концентрация около 5 мг/л).

Нередко родий переводят в раствор анодным растворением родиевых анодов, особенно при наложении переменного тока промышленной частоты (15–50 А/дм²) и в присутствии 2 г/л пероксида водорода. Избыток пероксида удаляют кипячением, состав раствора корректируют серной кислотой и дополнительно вводят сульфат магния или сульфаминовую кислоту. Имеются сведения, что в растворах, приготовленных анодным растворением, формируются осадки с более низкими внутренними напряжениями.

Наносить родий лучше всего на никелевый подслоя. Электролиты родирования очень агрессивны, поэтому следует работать в стеклянных или иных химически стойких электролизерах.

Толщина родиевых покрытий 0,3–1,0 мкм, иногда до 3 мкм. При больших толщинах родий склонен к растрескиванию. По сравнению с чистым родием его сплавы с индием, никелем или кобальтом обладают лучшими характеристиками. Для получения таких сплавов пригоден сульфатно-сульфаматный раствор, в который достаточно ввести по 2–4 г/л солей этих металлов.

3.11.2. Палладий

Палладий отличается прежде всего уникальной способностью поглощать водород, а также особой каталитической активностью. Именно поэтому его используют при химической металлизации. В целом палладий как металл для функциональных покрытий можно охарактеризовать следующим образом.

Достоинства

1. Высокая износостойкость, хорошо работает на трение.
2. Обладает невысоким переходным электросопротивлением, стабильным при температуре до 400 °С.
3. Имеет высокую коррозионную стойкость в различных средах, на воздухе не тускнеет.
4. Может применяться как барьерный слой, особенно перед нанесением золота, имеет низкую пористость.

5. Покрытия относительно пригодны для пайки и сварки.
6. Сравнительно низкая стоимость по сравнению с другими платиновыми металлами.

Недостатки

1. Удельное электросопротивление в несколько раз выше, чем у серебра и золота.
2. Сильно наводороживается, имеет высокие внутренние напряжения, склонен к трещиноватости при толщинах свыше 5 мкм.
3. Темнеет при взаимодействии с органическими средами.
4. При пайке может образовывать хрупкие интерметаллические соединения.

Составы растворов и условия осаждения

Растворы для палладирования готовят на основе хлорида палладия $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 1 л стабильно работающего раствора, дающего покрытия с невысокими внутренними напряжениями, хлорид, разведенный в воде в виде кашицы, постепенно добавляют к теплomu 25%-му раствору аммиака в соотношении 15–20 г хлорида (тетрагидрата) на 100–150 мл раствора аммиака. При этом сначала выпадает осадок диаминохлорида палладия, быстро растворяющийся в избытке аммиака. Затем к раствору добавляют 25–30 г хлористого аммония, доводят pH до 9 и добавляют воды до 1 л.

Осаждение проводится при 18–25 °C, плотность тока 0,3–0,4 А/дм².

К раствору полезно добавить 0,2–0,3 г/л протальбиновой кислоты, в присутствии которой формируются беспористые блестящие покрытия. С этой же целью можно использовать малеиновый ангидрид (0,15 г/л) и/или хинолин (0,1 г/л).

Палладиевые аноды в электролите не растворяются, поэтому равным образом можно применять платину и платинированный титан. На аноде выделяются кислород и хлор, в результате чего может измениться состав раствора. В связи с этим рекомендуют аноды отделять пористой керамической диафрагмой, а в качестве анолита использовать раствор аммиака с добавлением смеси сульфата и карбоната аммония.

Более простой раствор для палладирования, пригодный для осаждения палладия на серебряный или золотой подслои, содержит (в г/л) хлорида палладия — 2–40, 25%-го раствора аммиака — 150–200, сульфата аммония — 20–50, соляной кислоты (плотность 1,19) — 10–20, а также добавку 0,5–1 г/л сахараина. Раствор имеет pH 8,5–9,5 и работает при 18–25 °C. Плотность тока 0,5–1,5 А/дм². Раствор также требует разделения катодного и анодного пространств, причем анолитом может служить раствор сульфата аммония (100 г/л).

3.11.3. Платина

Платина сравнительно редко применяется в качестве гальванического покрытия. Иногда ее применяют как коррозионностойкое покрытие. Кроме того, платинируют титан для получения нерастворимых анодов. В лабораторной технике применяют платинированную платину. Некоторые свойства платины рассмотрены ниже.

Достоинства

1. Очень высокая химическая и коррозионная стойкость почти во всех средах.
2. Может быть использована в качестве анодного материала (в виде покрытия на титане), например при нанесении покрытий из золота или хрома.
3. Легко выдерживает нагревание на воздухе до 1000 °С и выше.
4. Пригодно в качестве материала для электрических контактов, особенно работающих при высокой температуре.
5. Высокая стойкость против истирания.

Недостатки

1. Высокие внутренние напряжения.
2. Дефицитность и высокая стоимость.
3. Способность диффундировать в другие металлы.

Составы растворов и условия осаждения

Исходным веществом для получения электролитов платинирования служит хлорид четырехвалентной платины PtCl_4 , который чаще применяется в виде платинохлороводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Наиболее простой раствор, дающий покрытия сравнительно высокого качества, но пористые и неблестящие, состоит из 24 г/л этой кислоты и 120 г/л гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . К этому раствору можно добавить 20 г/л двузамещенного фосфата аммония. Такой раствор можно применять при температуре от 20 до 50 °С при плотности тока 0,2–0,4 А/дм².

Менее пористые осадки (и при большей скорости осаждения) позволяет получать диаминодинитритный электролит. Для его приготовления требуется перевести платину в диаминодинитрит. Для этого в горячий (90 °С) раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ вводят десятикратный избыток нитрита натрия NaNO_2 , а после охлаждения — 5%-й раствор аммиака до нейтральной или слабощелочной реакции. В результате выпадает желтый осадок динитродиаминоплатины, который необходимо отделить и тщательно очистить перекристаллизацией. Рабочий раствор содержит 20–30 г/л этого вещества и около 100 г/л сульфаминовой (лучше) или серной кислоты. Процесс осаждения идет при 60 °С и плот-

ности тока до 1 А/дм^2 , с платиновыми анодами. Раствор приходится корректировать по аммиаку, так как последний довольно быстро испаряется при рабочей температуре. Кроме того, раствор агрессивен, и покрытия желательно наносить по золотому или серебряному подслою.

Для осаждения на гладкую платину платиновой черни применяют раствор 30 г/л хлорида платины с добавлением 0,2–0,3 г/л ацетата свинца. Осаждение производят в течение 1–2 минут с платиновым анодом при комнатной температуре. Процесс обычно проводится без контроля плотности тока, при напряжении на электролизере около 2 В.

3.12. Электрокаталитическое (химическое) восстановление металлов

3.12.1. Общие сведения

Бестоковое («electroless»), химическое, или, точнее, электрокаталитическое, осаждение металлов осуществляется в результате передачи электронов ионам выделяемого металла от присутствующего в растворе химического восстановителя. Этот процесс происходит не во всем объеме раствора, а лишь на поверхности изделия, которой предварительно придают каталитические свойства.

Наиболее распространен метод восстановления никеля гипофосфитом, а также некоторыми борсодержащими веществами, в частности борогидридами. В результате этих процессов на поверхности выделяются сплавы Ni—P или Ni—B, содержащие до 15% неметалла. Такие сплавы обладают пониженной температурой плавления (около 900°C) и высоким удельным электросопротивлением (в несколько раз выше по сравнению с чистым никелем).

Кроме того, эти сплавы обладают высокой твердостью, которой можно управлять с помощью термической обработки, и высокой равномерностью распределения по поверхности. Третьим и главным их преимуществом является возможность осаждения на неметаллические поверхности, например на различные полимерные, керамические и полупроводниковые материалы. Часть восстановителя при этом расходуется на выделение водорода.

Большинство существующих процессов восстановления проводят при температуре выше 90°C , причем скорость осаждения составляет 10–20 мкм/ч и очень сильно зависит от температуры.

3.12.2. Предварительные операции

Неметаллические, а в ряде случаев и металлические поверхности необходимо предварительно подготовить. Для этого сначала поверхности придают некоторую шероховатость (химически или механически),

затем сенсibiliзируют в течение 3–5 минут в растворе, содержащем 30–40 г/л соляной кислоты и 30 г/л дихлорида олова (температура 20–25 °С). Последней операцией является активация (придание каталитической активности) в растворе, содержащем соль палладия, в течение 1–2 минут при комнатной температуре. Типичный раствор имеет состав (в г/л): PdCl_2 — 1, SnCl_2 — 40–50, KCl — 140–150, HCl — до pH 2,5–3,0. В результате этих процессов на поверхности возникают островки палладия, активирующие последующий процесс химического восстановления металла.

3.12.3. Состав и приготовление растворов

Растворы для выделения сплава никель—фосфор содержат: а) источник выделяемого металла — серноокислый или хлористый никель в концентрации 20–30 г/л, б) восстановитель — гипофосфит натрия (10–30 г/л), в) дополнительные компоненты, служащие для поддержки кислотности; для этого применяют борную кислоту, ацетат натрия, цитрат аммония, глицин и другие вещества; г) блескообразователи — например, тиомочевину. В случае осаждения меди восстановителем служит формальдегид.

Таблица 3.11

Состав покрытия Компо- ненты раствора	Медь	Никель— фосфор	Никель— фосфор	Никель— фосфор	Кобальт— фосфор
Хлорид (сульфат) никеля		20–25	25–30	40	
Сульфат кобальта					30–40
Сульфат меди	8–15				
Гипофосфит натрия		25–30	20–25	20–25	20–25
Формалин (40%)	10–20				
Сульфат (хлорид) аммония		35–45		40	
Уксусная кислота		20–25	6–10		
Малеиновый ангидрид		1,5–2,0			
Ацетат натрия			10–15		
Цитрат натрия				40	35
Тиомочевина			0,003		
Сегнетова соль	20–30				
Гидроксид натрия	10–15				
pH		5,0–5,5			8–10

Все эти компоненты растворяют отдельно, затем соединяют и корректируют pH. При этом раствор гипофосфита вводят лишь непо-

средственно перед началом осаждения. Во время осаждения важно соблюдать плотность загрузки изделий, которая, как правило, не должна превышать 1–3 дм³ поверхности на 1 л раствора. Полезно непрерывно следить за величиной pH раствора.

Составы растворов для химического осаждения никеля, меди и кобальта (в г/л) приведены в табл. 3.11.

Сочетание солей никеля и кобальта в растворе с гипофосфитом позволяет осаждать сплавы Ni—Co—P различного состава, а введение вольфрамата — сплавы Ni—W—P и Co—W—P.

Из указанных в табл. растворов можно осаждать покрытия на сталь, медь, латунь. Перед осаждением на сплавы алюминия необходимо провести **цинкатную обработку** в растворе 10 г/л NaOH, 5 г/л ZnO и 10 г/л сегнетовой соли в течение 2 минут при комнатной температуре. В случае чистого алюминия берут более концентрированный раствор щелочи, к которому приливают отдельно приготовленный раствор сульфата цинка. Готовый раствор должен содержать 120 г/л NaOH и 40 г/л ZnSO₄.

С целью повышения твердости поверхности **термическую обработку** деталей, покрытых никелем химическим способом, производят в случае основы из меди и ее сплавов при 400 °С в течение 1 часа, в случае стальной основы при 300 °С в течение 2–3 часов. В случае алюминиевой основы термообработку производят при 230–240 °С в минеральном масле в течение 1–1,5 часов, с последующим обезжириванием. Такие режимы обусловлены как свойствами подложек, так и тем, что при более высокой температуре твердость покрытий начинает снижаться.

ГЛАВА 4

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ, КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

4.1. Общая характеристика свойств гальванопокрытий

Свойства электролитически осажденных металлов в большей или меньшей степени отклоняются от стандартных величин, приводимых в таблицах и относящихся к чистым материалам (обычно металлургического происхождения, т.е. кристаллизованным из расплава), имеющим структуру, близкую к равновесной. Отклонения эти обусловлены в основном тремя факторами: 1) наличием **структурных несовершенств**; 2) присутствием **загрязнений**, нехарактерных для металлов другого происхождения (гидроксиды, сульфиды, органические примеси); 3) ролью **межзеренных границ**. В последнем случае важен относительный объем материала, находящегося вблизи границ, наличие пограничных сегрегаций примесей, в частности оксидов и гидроксидов, строение границ, например угол разориентировки соседних кристаллов.

В случае сплавов играет роль также отличие их фазового строения от диаграммы состояния, в частности образование **пересыщенных твердых растворов**.

Неравновесность структуры электролитических осадков связана с особенностями процессов зарождения и роста металлических кристаллов при электроосаждении, и в первую очередь с высоким перенапряжением и адсорбцией примесей. Свойства осадков зависят от условий электрокристаллизации, поскольку от этих условий зависит их структура и чистота. Известно, например, что уменьшение размеров зерен, как и включение посторонних частиц, приводит к росту твердости. Предел прочности осадков, пластичность и другие свойства могут изменяться в десятки раз при изменении плотности тока осаждения, температуры или кислотности раствора. Электрическое сопротивление обычно отличается от стандартных значений в пределах 1–15%, но осадки, которые содержат загрязнения, могут иметь в несколько раз более высокое сопротивление.

4.2. Механические свойства

К важнейшим механическим характеристикам металла относятся: **предел прочности** σ_B , **предел текучести** σ_T , **относительное удлинение** при разрыве $\Delta l/l$. Электролитические осадки, кроме того, имеют характерное особое напряженное состояние: хотя в направлении своей толщины пленка свободна, тем не менее в ней имеется градиент тангенциальных напряжений, а по краям осадка возникают и нормальные напряжения. Эти **внутренние напряжения** являются также одной из основных механических характеристик гальванопокрытий. К механическим характеристикам следует отнести и **прочность сцепления** покрытий с основой.

С указанными свойствами связаны такие важные для практики величины как **твердость** и **износостойкость**. В некоторых случаях измеряют также величины коэффициентов трения в различных условиях, иногда — модуль упругости E .

Рассматривая в целом имеющиеся на сегодня данные о механических свойствах металлических слоев, полученных электрохимическим путем, можно сделать вывод, что накоплен довольно богатый материал, позволяющий не только разумно объяснить наблюдаемые закономерности, но и перейти к прогнозированию свойств материалов этого происхождения.

4.2.1. Пластичность (относительное удлинение)

Пластичность, как и предел прочности, можно определить путем испытаний на растяжение покрытия, отделенного от образца.

Разрушение металлического образца при его растяжении происходит в результате возникновения трещин, которые распространяются под действием приложенной нагрузки. Обычно в этих условиях в некотором месте образца происходит уменьшение поперечного сечения (образуется шейка), что приводит к возникновению повышенных локальных напряжений, вызывающих пластическое течение, а затем разрушение.

Хотя пластичность в целом характеризуется общей величиной относительного удлинения $\Delta l/l$ при разрыве, эта величина сильно зависит от длины, толщины и формы образца, а также от условий испытаний, поэтому приводимые в литературе данные часто несопоставимы и могут использоваться только как ориентировочные.

В качестве примера укажем, что для образцов толщиной 20 мкм высоким относительным удлинением является 4–5%, а при толщине 100 мкм такая пластичность является низкой.

В одном из экспериментов медная фольга малой толщины (до 3 мкм) имела относительное удлинение менее 2%, которое увеличилось до 4% при 6–8 мкм и до 10% при 12–14 мкм. Максимальная

пластичность 15% была достигнута при 25–30 мкм. При этом предел прочности уменьшился в 1,5 раза.

Осадок никеля при увеличении толщины от 2 до 10 мкм увеличил свою пластичность от 2 до 8% (при 100 мкм — до 30%), причем предел прочности, как и в случае меди, уменьшился в 1,5 раза. Указанные результаты довольно типичны.

Часто наблюдается логарифмическая зависимость между толщиной образца и $\Delta l/l$. Однако в случае электролитических осадков зависимость может быть более сложной, отражая влияние нескольких факторов. Во-первых, при утолщении может возрастать плотность подвижных дислокаций и происходит их активация. Поверхность является местом закрепления дислокаций, а при утолщении ее роль падает. Кроме того, пластическое течение сильно зависит от того, сколько зерен имеет объект по толщине. Если много, то возможны смещения зерен относительно друг друга, в то время как «однозеренные» фолги лишены такой возможности и потому менее пластичны. При этом следует учитывать, что размер зерен изменяется с толщиной: при осаждении на инородную основу обычно в первых слоях зерна мельче, затем их размер возрастает и стабилизируется, достигая некоторой величины, характерной для данных условий осаждения.

В связи с этим зависимость пластичности от толщины может быть в какой-то степени косвенной, отражающей зависимость размера зерен. Кроме того, большая часть измеряемой деформации локализована в короткой зоне, прилегающей к месту разрыва, а остальная часть испытуемого образца деформирована гораздо меньше. В результате абсолютный результат измерений пластичности зависит от отношения длины образца к ширине и толщине. Этот вопрос рассмотрен ниже (п. 4.2.3).

Гальванопокрытия являются сравнительно малопластичными; пластичность, однако, может резко возрасти после термической обработки. Наиболее пластичны осадки из мелких блоков с дефектами упаковки или двойниковыми границами. Можно полагать, что при этом пластичность обусловлена высокоподвижными частичными дислокациями (если они не блокированы примесями). Снижение пластичности и хрупкость могут быть связаны с закреплением дислокаций, выделением примесей по границам зерен (например, в результате оттеснения примесей растущим фронтом осадка при малых скоростях роста).

Наряду с деформационными испытаниями о пластичности часто судят косвенно и качественно, например, по появлению трещин на покрытии при деформации (растяжении, изгибе) основы вместе с покрытием.

Важной для прикладных целей является возможность увеличения пластичности при введении некоторых органических добавок. Так, пластичность меди увеличивается, если в электролит ввести димер-каптодиазол или акриламид.

4.2.2. Предел прочности

Предел прочности σ_B гораздо меньше, чем $\Delta l/l$, зависит от толщины пленки, конфигурации образца и условий деформации. Лишь для покрытий тоньше 10 мкм наблюдались сильные изменения предела прочности; обычно величина σ_B в тонких слоях возрастала, но иногда наблюдались и противоположные случаи уменьшения прочности — в тех случаях, когда тонкие покрытия по своей структуре или составу отличались от массивных. При этом играют роль пористость тонкого слоя, возможное повышение содержания в нем водорода и влияние подложки на структуру — т.е. те факторы, которые ослабевают при утолщении осадка. Практика показывает, что при изучении прочности достаточно ограничиться толщинами осадков в пределах 10–60 мкм.

Предел прочности (как и предел текучести) определяется не только самим материалом образца, но и его структурой, причем основное влияние оказывает малый размер зерен осадка. У мелкозернистых металлов (с зернами размером $D = 0,1$ мкм и менее) возрастает предел текучести, а также предел прочности, твердость и усталостная прочность, причем соблюдается соотношение:

$$\sigma_T = \sigma_T^0 + kD^{-1/2} \quad (4.1)$$

(Холл, 1951; Петч, 1953). Для предела текучести эта формула имеет серьезные теоретические обоснования, связанные с тем, что соседние зерна затрудняют процессы скольжения внутри данного зерна, ограничивая подвижность его границ. Поэтому в случае мелких зерен механические свойства сильно зависят от их размеров. Соотношение Холла–Петча имеет довольно общий характер, но в случае применения к твердости и пределу прочности его следует рассматривать как эмпирическое. Величина коэффициента k зависит от совершенства границ зерен, их угловой разориентировки и наличия примесей на границе.

В результате действия всех указанных факторов предел прочности электролитических осадков может в 2–3 раза и более превышать обычные величины, характерные для металлургических, в том числе прокатанных, металлов.

Как правило, наиболее прочные осадки являются наименее пластичными. Однако неоднократно отмечалась и положительная корреляция между пределом прочности и пластичностью в случае однотипных осадков. Вероятнее всего, малопластичные осадки хрупко разрушаются раньше достижения их истинного предела прочности.

Увеличение плотности тока в общем случае может сложным образом влиять на предел прочности, поскольку, с одной стороны, при этом возрастает перенапряжение и, следовательно, уменьшается размер зерен, но, с другой стороны, при повышении плотности тока

обычно уменьшается соосаждение примесей. Нередко наблюдаемое возрастание прочности при усилении перемешивания связано прежде всего именно с интенсификацией включения примесей. В целом влияние примесей нередко превосходит влияние всех остальных факторов, но может быть неоднозначным, так как прочность зависит не только от концентрации примесей, но и от характера распределения их в осадке: равномерное распределение в виде мелких включений увеличивает прочность, а сегрегация по границам зерен — уменьшает. Роль примесей хорошо иллюстрируется резким изменением свойств осадков никеля при рН выше 5,5, когда начинается соосаждение гидроксидных соединений (рис. 4.1). Относительная роль примесей и размеров зерен хорошо иллюстрируется рис. 4.2, на котором показана зависимость Холла—Петча для осадков разной степени чистоты.

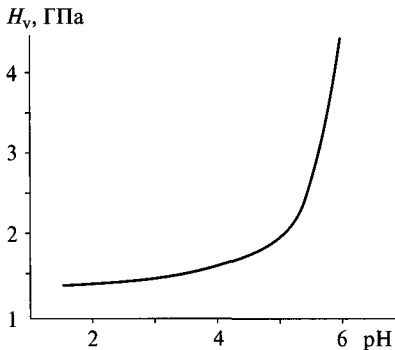


Рис. 4.1. Зависимость твердости осадков никеля от pH сульфатного раствора.

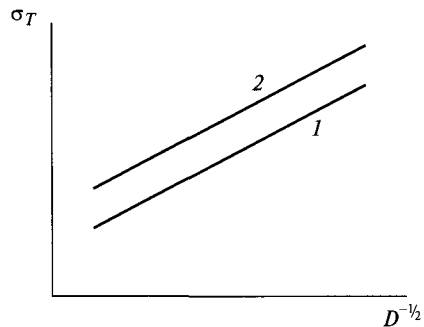


Рис. 4.2. Схема зависимости Холла—Петча для осадков никеля из сульфатных растворов: 1 — осадок высокой чистоты, 2 — осадок, содержащий примеси.

При термической обработке осадков их предел прочности обычно монотонно уменьшается с повышением температуры, но иногда наблюдается повышение прочности в результате перераспределения примесей. Относительное удлинение возрастает при нагреве почти всегда, и в случае отожженных образцов на деформационных кривых наблюдается площадка текучести.

Повышение температуры электролита также практически всегда приводит к получению более пластичных образцов с меньшим пределом прочности — как за счет снижения перенапряжения, так и по причине более высокой чистоты получаемых осадков (при повышении температуры снижается адсорбция примесей и, следовательно, уменьшается их включение).

4.2.3. Измерения прочности и пластичности

К прочности и пластичности гальванопокрытий обычно предъявляются сравнительно высокие требования. Это связано с тем, что покрытие не должно растрескиваться в процессе эксплуатации (в результате действия внешних нагрузок, а также и собственных «внутренних» напряжений) и разрушаться раньше основного материала. Для этого оно должно одновременно иметь достаточную прочность на разрыв и допускать определенную степень деформации, т.е. не быть хрупким.

Основные характеристики прочности и пластичности металла содержатся в так называемой диаграмме растяжения, которую получают, исследуя зависимость удлинения образца от приложенной к нему растягивающей силы. Тангенс угла наклона этой диаграммы равен модулю упругости материала, характерные точки на ней дают предел текучести и предел прочности, а также абсолютное и относительное удлинение при разрыве, которые являются показателями пластичности.

С этими важнейшими свойствами материала связаны и другие его характеристики — твердость и износостойкость.

Диаграммы растяжения металлов обычно получают с помощью массивных цилиндрических образцов, в то время как гальванопокрытия представляют собой обычно довольно тонкие пленки или фольги, поэтому исследования их механических свойств имеют ряд специфических особенностей.

Прежде всего это связано с тем, что образцы в виде пленок или очень тонких пластин разрушаются так, что значительная часть удлинения локализуется вблизи зоны разрыва. Измерение локальных величин деформации показывает, что обычно при разрушении пленочных образцов толщиной 10–100 мкм, наиболее характерных для гальванопокрытий, большая часть их удлинения локализована вблизи зоны разрыва, хотя образования видимой шейки на таких образцах часто не наблюдается (выражено очень слабо). Около половины всего удлинения оказывается локализованной в зоне, длина которой примерно в 10–20 раз превышает толщину образца, т.е. при толщине фольги 50–70 мкм составляет не более миллиметра. При исследованиях механических свойств медных фольг, полученных методом химического восстановления, установлено, что почти независимо от пластичности конкретного образца около 75% всего удлинения локализовано на участке длиной 2,5 мм. Практически это означает, что абсолютное удлинение образца непропорционально его длине, и, следовательно, результат определения относительного удлинения зависит от общей длины образца, как это и отмечалось в п. 4.2.1. Поэтому испытания серии образцов всегда выполняют при одинаковой конфигурации образцов и на одной и той же установке.

Важно правильно подготовить образец для испытаний. Чтобы отделить покрытие от основы, необходимо обеспечить его низкое сцеп-

ление с основой. Для этого в качестве субстрата используют титан, стеклоуглерод, нержавеющую сталь или другой материал, обеспечивающий низкую адгезию. Можно использовать и методы снижения адгезии, применяемые в гальванопластике, а также стравливать основу в подходящем травителе. В случае тонких фольг результаты зависят от толщины, так как в первых слоях меняется структура осадка. Далее (обычно при толщинах от 8 до 200 мкм) величина предела прочности остается неизменной, хотя пластичность возрастает.

Поскольку результаты механических испытаний зависят от конфигурации образца, испытания следует проводить на образцах, обеспечивающих стабильность результатов при не слишком больших отклонениях от стандартных размеров. Опыт показывает, что в среднем для гальванопокровов образцы должны иметь в длину 40–80 мм, в ширину — 8–12 мм. При этом должны быть приняты меры, исключающие образование концентраторов напряжений (трещин), а скорость деформации должна быть достаточно низкой (например, 1 мм/мин), иначе режим испытаний не будет квазистатическим и разрушение наступит при меньшей деформации.

Образец необходимой формы (рис. 4.3) готовят из отделенной от основы фольги. Обычно делают плавные расширения на концах для помещения в зажимы разрывной машины либо к концам прямоугольного образца припаивают более толстые пластины.

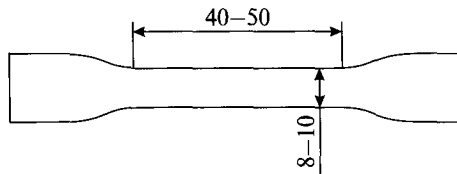


Рис. 4.3. Схема образца для механических испытаний.

Одной из трудностей является возникновение концентраторов напряжений; во избежание появления зазубрин по краям рекомендуют образцы вытравливать по заданной форме, хотя возможно и вырезание по шаблону. Кроме того, осадок должен иметь одинаковую толщину, иначе разрыв произойдет в наиболее тонком месте. Поскольку речь идет о гальванопокрове, то это означает, что в данном месте наблюдалась и пониженная плотность тока, т.е. оно не является характерным для всего осадка. В качестве меры удлинения лучше всего измерять расстояние между нанесенными на образец метками (не царапинами).

Удобным способом является использование образца в виде кольцевой ленты (рис. 4.4), которую растягивают двумя вставленными в кольцо стержнями.

При испытаниях следует избегать перекоса образцов при помещении в зажимы, так как это приводит к резкой неравномерности напряжений и к искажению результатов. Искривление резуль-



Рис. 4.4. Растяжение кольцевого образца двумя стержнями.

татов наблюдается и при слишком высоких скоростях растяжения. Оптимальная скорость не превышает 2 мм/мин.

Устройство для испытаний (разрывная машина) должно, кроме того, с достаточной точностью регистрировать малые нагрузки (обычно от нескольких единиц до сотен H) и обладать плавностью наложения нагрузки. Подобным требованиям удовлетворяют, например, машины, выпускаемые фирмой «Инстрон» (Великобритания). В ряде российских лабораторий имеются индивидуально изготовленные устройства такого рода.

Существуют и другие методы контроля пластичности, не связанные с разрывными испытаниями. Так, можно изгибать испытуемый образец вокруг конического шаблона, регистрируя тот радиус кривизны, при котором возникнут трещины. В случае сравнительно хрупких осадков их можно изгибать (в виде U-образного образца) вместе с основой непосредственно в микрометре, сближая его концы поворотом винта. Есть методы вдавливания шарика или пуансона со сферической головкой. Как правило, подобные методы дают завышенные величины относительного удлинения.

Величины предела прочности ряда материалов гальванопокрытий приведены в табл. 4.1 (ср. с табл. 1.1).

Таблица 4.1
Пределы прочности
гальванопокрытий σ_B ,
МПа

Медь	150–400
Серебро	170–200
Золото	60–120
Никель	300–600
Цинк	80–110
Кадмий	60–90
Хром	130–380
Железо	400–900
Свинец	15–20

4.2.4. Твердость (микротвердость)

Твердость, как и пластичность, не является вполне однозначной характеристикой материала, но измеряется она достаточно просто и важна для технических приложений, что делает ее одним из важнейших параметров, характеризующих механические свойства гальванопокрытий. Литературные данные о твердости ряда электроосажденных металлов довольно многочисленны, хотя и не всегда сопоставимы, поскольку твердость чувствительна к чистоте растворов, толщине покрытий и другим факторам. Поскольку обычно измеряется твердость сравнительно тонких покрытий, то измерения производят с помощью микроинденторов (путем их вдавливания в изучаемую поверхность), в связи с чем обычно говорят о **микротвердости**.

Осадки, полученные из очень чистых растворов, обычно являются менее твердыми, чем из обычных электролитов, но и они имеют более высокую твердость, чем металлы, полученные металлургическим путем. Исключением являются лишь легкоплавкие металлы, рекристаллизация которых происходит при температуре, близкой к комнатной.

Как правило, обнаруживается, что большей твердостью обладают осадки, полученные при более высоких катодных потенциалах. Это

отчасти можно объяснить уменьшением размеров зерен. Однако вряд ли можно утверждать, что между твердостью и размером зерен всегда имеется функциональная зависимость. Дело в том, что как уменьшение зерна, так и повышение твердости могут быть вызваны общей причиной — включением посторонних частиц. При этом механизм влияния примесей на твердость может быть разным. Примеси при их включении в осадки могут вызывать искажения кристаллической решетки, повышать плотность дислокаций и снижать их подвижность.

Таким образом, повышенная твердость гальванопокрытий по сравнению с металлургическими образцами связана и с соосаждением примесей, и с дефектами кристаллической структуры — высокой плотностью дислокаций и малым размером зерен. Иногда повышение твердости обусловлено и наводороживанием осадка. Наиболее распространенные примеси, вызывающие повышение твердости, — сера, которая попадает в осадки из молекул добавок (а в осадки никеля — и из сульфамата), углерод, источником которого может быть или растворенный в электролите углекислый газ, или цитрат, входящий в состав многих растворов, а также другие органические соединения. Содержание углерода и серы может достигать 1% и выше. Фосфор попадает в покрытия из анодов и из ионов пиррофосфата и гипофосфита. Некоторые покрытия содержат до 0,1% гидроксидов, которые соосаждаются при защелачивании прикатодного слоя; так, твердость никелевых покрытий резко возрастает при их осаждении при pH выше 5,5 — от 1800 до 3000 МПа, а вблизи подложки, где особо мелкие зерна, — до 5000 МПа. Указанное возрастание непосредственно связано с выпадением мелкодисперсного гидроксида никеля в прикатодном слое.

На рис. 4.2 показана зависимость микротвердости осадков никеля от размеров зерен (в координатах Холла—Петча) для чистых осадков и для осадков с примесями. Очевидно, что роли этих двух факторов сравнимы. На рис. 4.5 приведены данные о зависимости твердости осадков никеля от содержания в них серы; можно видеть, что при невысоких концентрациях твердость резко возрастает, но при достижении предела растворимости возрастание прекращается, так как выпадает сульфид никеля в виде отдельных фазовых включений. Аналогично ведет себя зависимость твердости золота от включений кобальта.

С помощью измерений микротвердости на поперечных шлифах замечено, что твердость зависит от того, насколько

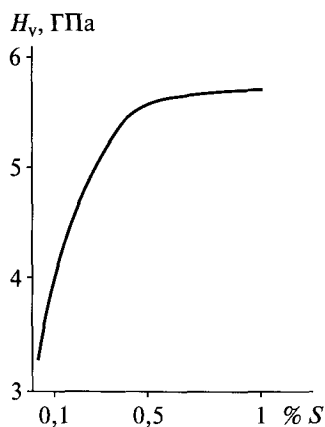


Рис. 4.5. Зависимость твердости осадков никеля от содержания в них серы.

близко к основе производится измерение. Это связано в основном с изменением размеров зерен по толщине.

Измеряют микротвердость на специально приспособленных оптических приборах, совмещающих возможность нанесения отпечатка вдавливаемой алмазной пирамидой при фиксированной нагрузке и измерения диагонали этого отпечатка с помощью окуляр-микрометра. В относительно широких пределах можно считать, что площадь отпечатка пропорциональна нагрузке и обратно пропорциональна твердости. Поэтому твердость определяется как отношение нагрузки P к указанной площади боковой поверхности пирамиды (пропорциональной квадрату измеренной диагонали d^2).

В случае если используется стандартная пирамида с углом при вершине 136° , то формула для определения микротвердости H_v принимает вид:

$$H_v = 1,854 P/d^2. \quad (4.2)$$

Обычно применяются нагрузки 0,1–1 Н. Желательно, чтобы среднеквадратичная шероховатость поверхности не превышала 0,5 мкм, иначе размер отпечатков трудно измерить.

Поскольку результаты измерений не должны зависеть от твердости основы, покрытие должно иметь достаточную толщину (обычно не меньше длины диагонали отпечатка). Желательно для каждого образца выполнять не менее 4 параллельных измерений.

Величины микротвердости, характерные для гальванопокрытий, из некоторых металлов и сплавов, приведены в табл. 4.2. Приведенные величины являются усредненными; в действительности микротвердость сильно зависит от условий осаждения, поэтому реальные величины могут отличаться в пределах 15–20%. После окончания электролиза микротвердость нередко медленно уменьшается в результате послеэлектролизных процессов перестройки кристаллической решетки. Так, микротвердость меди падает за 6 месяцев на 20–40% (в зависимости от использованной органической добавки), причем размер зерен возрастает. Эти процессы сильно ускоряются при увеличении температуры и идут очень быстро при температуре рекристаллизации данного металла (табл. 4.3). При этом твердость все же не снижается до величин, характерных для металлургических образцов, оставаясь заметно более высокой. Температура рекристаллизации в присутствии примесей обычно смещается в сторону более высоких температур, но в среднем составляет (в шкале Кельвина) около половины температуры плавления данного металла.

Микротвердость коррелирует не только с пределом прочности, но также и с величиной внутренних напряжений, с хрупкостью и износостойкостью. Например, покрытия из сплава хром–ванадий имеют максимальную твердость (около 13 000 МПа) при внутренних напряжениях выше 1000 МПа.

Таблица 4.2

Микротвердость H_v гальванопокрытий, МПа

Металл (сплав)	Микротвердость	Микротвердость после отжига
Ag	800±200	270±30
Ag (блест.)	2300±400	300±50
Ag—Sb	1600±200	
Au	800±200	220±40
Au—Sb	2500±500	
Au—Co	2900±500	
Cd	400±100	250±50
Co	4000±700	
Cr (твердый)	9000±1000	3000±400
Cr (молочный)	5000±800	
Cu	800±300	530±100
Cu—Sn	4500±800	
Fe (горяч. p-p)	1800±200	1600±200
Fe (хол. p-p)	5400±800	1800±200
Fe—W	11000±100	
Ir	8800±800	
Ni (матовый)	2500±500	1700±200
Ni (блест.)	4200±800	1900±200
Ni (хим.)	5600±1000	7800±1000
Ni—Sn	6500±500	
Ni—Pd	3000±500	
Os	8600±800	
Pb	100±20	
Pb—Sn	140±20	
Pd	2600±500	480±40
Pt	3100±500	450±60
Rh	7800±1200	1200±100
Ru	9200±1000	2600±300
Sn	160±30	140±20
Zn	500±100	420±50
Zn—Co	3200±300	
Zn—Ni	1000±200	

Характер зависимости механических свойств от условий электроосаждения иллюстрируется табл. 4.4, из которой можно видеть, что твердость осадков уменьшается с температурой и возрастает с плотностью тока осаждения.

Таблица 4.3

Температуры рекристаллизации гальванопокрытий

Металл	Температура начала рекристаллизации	Температура конца рекристаллизации
Ag	100	300
Cr	600	800
Cu	200	400
Ni	450	600
Zn	120	130
Co	500	650
Fe	500	700
Pd	500	700
Rh	700	900

Таблица 4.4

Микротвердость осадков меди из сульфатного раствора

Температура	Плотность тока, А/дм ²			
	1	2	4	6
20	920	980	1060	1270
40	810	850	920	1020
60	750	790	880	950
80	700	740	810	860

С помощью микроиндентирования можно оценить не только твердость, но также вязкость разрушения, т.е. трещиностойкость. При вдавливании индентора с силой 5Н и более возле отпечатка образуются трещины, распространяющиеся от отпечатка вдоль диагонали. Если длина такой трещины l (от центра отпечатка) более чем в 2,5 раза превышает длину диагонали, то критерий трещиностойкости определяют как:

$$K = 0,074P/l^{3/2}. \quad (4.3)$$

K при этом измеряется в МПа/м^{1/2}.

На основании измерений микротвердости можно оценить и прочностные свойства покрытия.

Установлено, в частности, что существует корреляция между микротвердостью и пределом прочности; эту связь нередко выражают как $\sigma_B = 0,3H_v$, хотя в реальных случаях зависимость может сильно отличаться от этой усредненной формулы. Более точные эмпирические формулы имеют вид:

$$\sigma_B = a H_v + b, \quad (4.4)$$

где коэффициенты подбирают по экспериментальным данным.

Более обоснованным является линейное соотношение между H_v и пределом текучести $\sigma_T = k_1 H_v$. В зависимости от твердости материала коэффициент изменяется от 0,3 до 0,4.

Микротвердость зависит также и от концентрации примесей в металле. Например, как указано выше (рис. 4.5), твердость осадков никеля в определенных пределах линейно зависит от концентрации серы в осадках, включенной с молекулами серосодержащих добавок. Зависимость твердости от плотности тока, температуры, потенциала катода при электроосаждении и т.д. объясняют в первую очередь именно изменениями количества включений примесей и изменениями размеров зерен.

4.2.5. Внутренние напряжения

Важной и часто измеряемой характеристикой гальванопокрытий являются внутренние, или остаточные, напряжения (ВН).

Осадок после получения находится либо в растянутом, либо в сжатом состоянии, как если бы он был сначала сжат или растянут, а затем прочно приклеен к подложке (рис. 4.6). Растянутый осадок сжимает подложку, сжатый, наоборот, растягивает. Напряжения растяжения наблюдаются обычно в покрытиях из никеля, железа, кобальта, хрома, родия, марганца, палладия, сплавов золота. При напряжениях, превышающих 200 МПа, и при толщинах свыше 10 мкм нередко может наблюдаться растрескивание таких осадков под действием напряжений. ВН сжатия более характерны для легкоплавких металлов — цинка, свинца, олова, висмута, индия и кадмия. Такие осадки не растрескиваются, но вспучиваются и отслаиваются от основы.

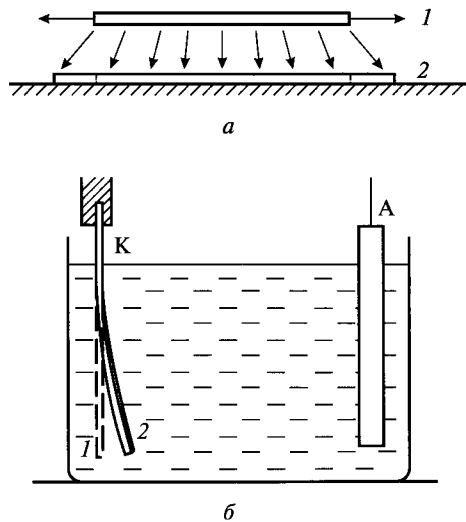


Рис. 4.6. *a* — схема растянутого состояния осадка: 1 — растяжение пленки, 2 — растянутая пленка на подложке; *б* — схема измерений внутренних напряжений по методу гибкого катода: А — анод, К — катод; 1 — положение катода до нанесения покрытия, 2 — после нанесения покрытия с напряжениями растяжения.

От условий осаждения напряжения зависят очень сильно. Обычно наблюдается возрастание ВН при снижении плотности тока, при

уменьшении температуры и увеличении pH. При нестационарных режимах электролиза ВН обычно заметно снижаются. Очень сильно зависят напряжения от включения примесей, как металлических, так и неметаллических. Как правило, в ходе электроосаждения напряжения несколько снижаются (по мере утолщения покрытия). При этом ВН в нижележащих слоях покрытия (т.е. ближе к основе) изменяются как из-за послеэлектролизных явлений (релаксация напряжений), так и под действием внешних слоев покрытия. Напряжения в меди, серебре и некоторых других металлах после окончания электролиза снижаются в течение нескольких суток.

Причин и, соответственно, механизмов возникновения ВН несколько. ВН могут возникнуть в момент срастания островков, возникших на первом этапе кристаллизации. Исследования кристаллизации из пара показали, что напряжения действительно возникают при слиянии нескольких зародышей в один кристалл. Слияние происходит, когда между островками еще имеются небольшие зазоры, что и приводит к напряженному состоянию после слияния. Интересно, что в самих островках до слияния наблюдалось сжатие, обусловленное силами поверхностного натяжения, а после коалесценции напряжения меняли знак.

Поэтому тенденция увеличения напряжений с ростом плотности тока может быть вызвана увеличением числа образующихся зародышей и количества несоответствий в местах стыковки. Рост температуры приводит к ускорению диффузии, частично заживающей места несоответствий и т.д. Однако этот механизм действует лишь в довольно тонких слоях.

Наряду с этим внутренние напряжения зависят от избыточной энергии кристаллической решетки. Энергия эта обусловлена перенапряжением выделения металла и запасается, как это предполагали, в форме упругих деформаций решетки. Действительно, металлы с высоким перенапряжением осаждения обычно являются и более напряженными. В связи с этим рассматривают возможный механизм перехода энергии разряжающегося иона в кристаллическую решетку, сопоставляя перенапряжение с высокой температурой: внешние слои решетки, первоначально как бы горячие, затем охлаждаются и оказываются в растянутом состоянии. Иными словами, напряжения трактуются как термические. «Высокотемпературное» первоначальное состояние объясняет и возможность образования большого количества неравновесных вакансий, которые являются одной из причин растягивающих напряжений.

Еще одна причина развития внутренних напряжений — соосажденные примеси и дефекты кристаллического строения. Примеси могут вызвать напряжения обоих знаков — и растяжения, и сжатия. Присутствие примесей само по себе не всегда вызывает напряжения в макромасштабе, однако послеэлектролизные изменения состояния примесей (например, распад молекул с последующими диффузионными процес-

сами) приводят к возникновению макронапряжений. При этом даже в отсутствие специально вводимых добавок напряжения могут возникнуть в результате включения в осадок гидроксидов или основных соединений с последующим распадом или дегидратацией их молекул. Возможно и увеличение объема включенных посторонних молекул за счет теплового движения после зарастания этих молекул слоями металла (по сравнению с состоянием, когда они были ориентированы полем двойного слоя). Возможен также распад включений на продукты с большим объемом.

Особое место среди включающихся в осадки веществ занимает водород. Включенный водород может путем диффузии выходить из осадка в основу или в воздух, и в результате уменьшения общего объема происходит развитие внутренних напряжений растяжения. Если же водород скапливается в микропустотах внутри осадка, то наблюдаются напряжения сжатия. Кроме непосредственного действия самого включенного водорода, его одновременное с металлом выделение приводит к подщелачиванию прикатодного слоя, что вызывает попадание в осадки окисдно-гидроксидных соединений.

Добавки могут вызывать как повышение ВН, так и их снижение. Снижаются напряжения в тех случаях, когда влияние добавок противоположно по сравнению с другими факторами. Типичным примером является снижение напряжений растяжения в осадках никеля в присутствии сахарина. По мере увеличения содержания сахарина в растворе напряжения снижаются, а затем меняют знак (при концентрации сахарина около 1 г/л).

Роль так называемых точечных дефектов сходна с ролью примесей. Вакансии или микропустоты атомарных размеров приводят к развитию напряжений растяжения, межузельные атомы, напротив, к напряжениям сжатия. Этот механизм изучен довольно подробно, и выполненные расчеты говорят о количественном согласии теории с экспериментальными данными.

Кроме того, в очень тонких осадках на границе с основой могут возникнуть ВН за счет несоответствия кристаллических решеток осадка и основы. Этот механизм действует только при эпитаксиальном росте, т.е. в случае, когда структура осадка продолжает структуру основы, и тогда возникают так называемые дислокации несоответствия и связанные с ними напряжения. Если же происходит образование трехмерных зародышей с формированием собственной структуры покрытия, то напряжения в тонких слоях оказываются значительно более низкими.

В табл. 4.5 приведены наиболее характерные величины ВН в осадках различных металлов. Знаком «минус» обозначены напряжения сжатия, знаком «плюс» — напряжения растяжения. Следует иметь в виду, что эти данные носят грубо ориентировочный характер, так как ВН особенно сильно зависят от условий осаждения и могут даже изменять знак.

Обычно покрытия из цинка, меди, олова, свинца, серебра, латуни и бронзы имеют напряжения, не превышающие по абсолютной величине 50 МПа. Покрытия из никеля, железа, золота и их сплавов обладают ВН растяжения до 300 МПа, кобальта, палладия и родия — до 800 МПа, хрома еще на порядок выше.

Таблица 4.5

Характерные величины внутренних напряжений в гальванопокрытиях
(плюсом обозначены ВН растяжения, минусом — ВН сжатия)*

Металл	Электролит	Внутренние напряжения, МПа
Медь	Серноокислый	+25
	Пирофосфатный	+12
	Цианидный	+20
Серебро	Цианидный	–60
Золото	Цитратный	+160
Никель	Серноокислый	+270
	Сульфаматный	+35
Цинк	Серноокислый	–25
	Щелочной	–15
Кадмий		–5
Висмут		–20
Хром		+800
Железо		+240
Олово		–15
Свинец		–5
Кобальт		+400
Палладий		+500
Родий		+700
Сурьма		–10

* В присутствии добавок ВН растяжения обычно уменьшаются (вплоть до смены знака), ВН сжатия возрастают.

4.2.6. Методы измерения внутренних напряжений

Наиболее простым и широко распространенным является так называемый метод гибкого катода. Исследуемый осадок наносят на одну сторону гибкой узкой пластины (вторую изолируют стойким лаком) и регистрируют ее кривизну в процессе осаждения. Проще всего регистрировать смещение свободного конца консольно зажатой пластины (рис. 4.6). В случае напряжений сжатия этот конец смещается от анода, в случае напряжений растяжения — к аноду (при этом первоначальные напряжения несколько снижаются по сравнению со случаем абсолютно жесткого (достаточно толстого) катода).

Решение чисто механической задачи о связи напряжений с регистрируемым смещением показывает, что при равенстве коэффициентов Пуассона материалов осадка и основы (что с достаточной точностью почти всегда верно) смещение f связано с величиной напряжений σ и другими параметрами следующим образом:

$$\sigma = df/dh \cdot E_{\text{основы}} d^2(1 + 4\gamma\theta + 6\gamma\theta^2 + 4\gamma\theta^3 + \gamma\theta^4) / \{3l^2(1 - \mu)(1 + 2\theta + \gamma\theta^2)\}, \quad (4.5)$$

где $\gamma = E_{\text{осадка}}/E_{\text{основы}}$ (отношение модулей упругости); $\theta = h/d$ (отношение толщины осадка к толщине основы); l — длина образца; μ — коэффициент Пуассона.

Для тонких осадков эта формула переходит в:

$$\sigma = df/dh \cdot E_{\text{основы}} d^2(1 + 4\gamma\theta - 2\theta) / \{3l^2(1 - \mu)\}. \quad (4.6)$$

Нередко ею пользуются и в еще более упрощенном виде, что на самом деле недопустимо.

Разновидностью метода гибкого катода является метод «спирального контрактометра», в котором вместо полоски использована спиральная лента. Этот метод имеет более высокую чувствительность благодаря большей длине катода.

Недостаток метода гибкого катода заключается в трудности его автоматизации. Этому недостатка лишен метод растяжения—сжатия ленточного или трубчатого катода, в котором можно использовать любой (например, индуктивный или емкостной) чувствительный датчик перемещений (рис. 4.7).

В этом случае относительное изменение длины образца ε связано с напряжениями соотношением:

$$\sigma = d\varepsilon/dh \cdot \{0,5E_{\text{осн}}d/(1 - \mu_{\text{осн}}) + E_{\text{ос}}h/(1 - \mu_{\text{ос}})\}. \quad (4.7)$$

Здесь учтено, что осадок наносится на две стороны основы.

Вместо пластины иногда используют проволоку. Однако в этом случае проволока не должна быть слишком тонкой, а осаждение следует вести или потенциостатически, или при постоянном контроли-

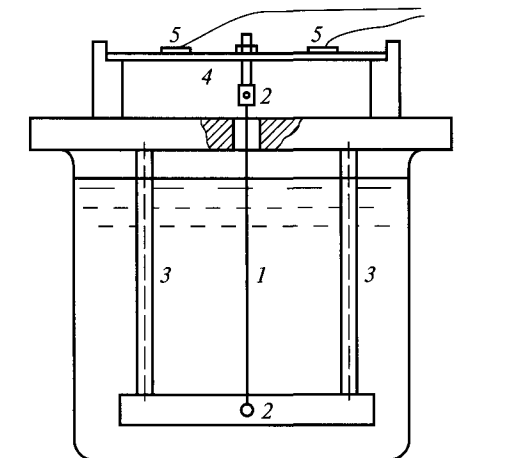


Рис. 4.7. Приспособление для измерения внутренних напряжений методом растяжения—сжатия ленточного катода: 1 — катод, 2 — зажимы, 3 — кварцевые стержни, 4 — гибкий элемент, 5 — датчики.

руемом увеличении тока, так как по мере утолщения заметно изменяется рабочая площадь катода.

В итоге таких измерений строят зависимость напряжений от толщины осадка. При этом необходимо понимать, что вычисленные напряжения являются, во-первых, локальными, т.е. соответствуют данному слою осадка, а во-вторых, соответствуют моменту осаждения данного слоя. Ведь при нанесении последующих слоев напряжения в ранее нанесенных слоях изменяются в связи с требованием равновесия всего образца, подобно тому как в ненапряженной подложке развиваются напряжения сжатия при нанесении на нее осадка с напряжениями растяжения. И в этом смысле нижележащие слои для более поздних играют роль субстрата. Поэтому всегда важно различать, какие напряжения имеются в виду в каждом конкретном случае: начальные локальные, начальные средние (по всей толщине), остаточные локальные (т.е. послеэлектролизные) или остаточные средние.

Наконец, нередко происходит некоторая релаксация напряжений после окончания электролиза. Следует отметить, что в большинстве публикаций на эту тему такое различие не проводится.

Существует, кроме того, удобный рентгеновский метод определения внутренних макронапряжений, но он уступает в точности механическому и требует весьма совершенной аппаратуры. При этом необходимо различать макронапряжения и микронапряжения (точнее, микроискажения). Макронапряжения находят по величине смещений максимумов линий рентгеновской дифракции при съемке образца под разными углами (метод $\sin^2\psi$). Такие смещения связаны с влиянием макронапряжений на период кристаллической решетки.

Что касается микроискажений, то они непосредственно связаны с дислокационной структурой осадков и размером субзерен, не имеют знака (так как в осадке есть и сжатые, и растянутые микрообласти) и обычно имеют порядок 0,001. Находят их величину из данных рентгеновской дифрактометрии путем анализа уширения (размытия) линий.

4.2.7. Сцепляемость гальванопокрытий с поверхностью основы

Сцепляемость, или **сцепление**, покрытия (осадка) с основой (или, что то же, **адгезия** покрытия к основе) является одной из основных характеристик гальванопокрытия. В гальванотехнике обычно требуется либо очень высокая, либо очень низкая адгезия. Низкая адгезия нужна в случае, когда покрытие должно отделяться от основы и использоваться самостоятельно (например, в гальванопластике), высокая — во всех остальных случаях. Высокая адгезия либо обеспечивается непосредственным межатомным взаимодействием материалов осадка и основы (например, при эпитаксиальном росте, когда структура

осадка воспроизводит структуру основы), либо является результатом взаимной диффузии этих материалов, в результате чего образуется промежуточный слой. Иногда такой промежуточный слой создается специально из какого-либо третьего материала. Наконец, сцепление может быть высоким просто за счет чисто механического взаимного зацепления неровностей поверхностей осадка и основы.

Из этого следует, что адгезия в сильнейшей степени зависит от:

- а) предварительной обработки поверхности основы (очистки, полировки, травления, выявления структуры на атомарном уровне);
- б) условий формирования первых слоев покрытия (способствуют они или не способствуют образованию большого числа кристаллических зародышей, происходит ли контактный обмен);
- в) обработки системы основа—покрытие после осаждения (например, прогрева при температуре, обеспечивающей взаимную диффузию компонентов).

Снижение адгезии наблюдается, кроме того, при наличии посторонних включений, при интенсивном газовыделении, а также вследствие внутренних напряжений. В некоторых случаях тонкие слои обладают вполне удовлетворительной адгезией, в то время как при утолщении они начинают отслаиваться; обычно это связано с тем, что суммарная величина внутренних напряжений становится достаточной для отделения осадка от основы.

Для каждой конкретной пары основа—покрытие оптимальные условия являются различными и зависят как от химических, так и от физических свойств обоих металлов или сплавов. В каждом случае наилучшая адгезия достигается путем выполнения определенных процедур, разработанных в ходе специальных предварительных исследований и обычно описанных или в стандарте, или в технических условиях, или в другой специальной литературе.

Все это в равной мере относится и к нанесению слоев на неметаллические подложки методами химического восстановления, вакуумной конденсации и т.д.

В данном разделе будут в общих чертах рассмотрены как наиболее распространенные и общие методы обеспечения высокой адгезии, так и методы адгезионных испытаний.

4.2.8. Методы создания высокой адгезии

Среди металлов и сплавов, на которые часто приходится наносить гальванопокрытия, имеется несколько, легко обеспечивающих высокую адгезию. К ним относятся прежде всего медь, латунь и обычная сталь. Более сложные проблемы возникают при нанесении покрытий на такие легкие металлы, как алюминий, магний и бериллий, а также на нержавеющие стали. Особенно трудно получить хорошее сцепление покрытий

с вольфрамом, молибденом, титаном, танталом, ниобием; эти металлы удобно использовать, напротив, как подложки для легкого отделения покрытий от них. Благородные металлы применяются в качестве подложек только в специальных научных исследованиях. Специфические проблемы возникают при осаждении металлов на непроводники: стекло, керамику и пластики — во всех этих случаях необходимо предварительное создание хорошо сцепленного проводящего подслоя.

Низкое сцепление покрытий с металлами наблюдается прежде всего из-за того, что на поверхности основы имеются жировые загрязнения. Поэтому обезжиривание поверхности является составной частью любого технологического процесса нанесения гальванических покрытий. Вторая причина низкой адгезии состоит в **образовании тонких пленок (толщиной порядка нанометров) оксидов**, которые на чистой поверхности металла (в том числе на легирующих компонентах основы) возникают на воздухе за доли секунды. Следовательно, одной из задач является удаление этих пленок путем, например, декапирования или травления в кислотах (травление отличается тем, что частично удаляется и слой металла, а не только оксид). В результате такого активирующего травления может образоваться не только свободная от оксида, но и достаточно шероховатая поверхность, увеличивающая площадь соприкосновения покрытия с основой, а в некоторых случаях способствующая механическому зацеплению осадка на покрываемой поверхности. Тот же эффект иногда достигается с помощью чисто механического шлифования (например, путем пескоструйной обработки). Существуют и комбинированные методы, сочетающие травление с обезжириванием, так как технологические загрязнения (например, масла) также приводят к ухудшению адгезии.

Такие электроотрицательные металлы, как алюминий, магний, бериллий, и их сплавы при обычном электрохимическом осаждении на них более положительных металлов в начальный период покрываются тонкой пленкой этих металлов в результате контактного вытеснения, что приводит к низкой адгезии покрытия. Для таких случаев разработан и широко применяется так называемый цинкатный метод, заключающийся в предварительном формировании на их поверхности тонкого и хорошо сцепленного слоя цинка, причем также методом химического (контактного) вытеснения при погружении в щелочной раствор цинката (п. 3.12.3). Аналогично может применяться и стannатная обработка. Роль щелочи состоит в растворении поверхностного оксида. Непосредственно после такой обработки часто наносят очень тонкий слой никеля (из специального раствора, называемого «ванна затяжки», например раствора Вуда) или меди (из цианидного раствора); эти растворы способствуют образованию большого числа мелких зерен осадка, что улучшает сцепление.

Нередко оказывается достаточным погружение катода в раствор под током, что электрохимически подавляет процесс контактного

обмена в результате смещения потенциала в отрицательном направлении. Такой же эффект дает применение повышенной плотности тока («толчок тока») в начальный период осаждения.

Хорошая адгезия наблюдается в случае эпитаксиального роста осадка (когда структура осадка повторяет структуру основы). Это наблюдается, если периоды кристаллических решеток различаются не более чем на 15% и при условии правильной подготовки поверхности. Сцеплению способствует и поверхностное сплавообразование.

В случае алюминия и его сплавов часто применяется способ предварительного анодирования поверхности, т.е. создания оксидной пленки при анодной обработке, обычно в растворе фосфорной кислоты. При этом формируется пористая пленка, хорошо сцепленная с основой и имеющая сравнительно высокое сцепление с металлом, осаждаемым поверх нее. Еще один способ заключается во введении в растворы для электроосаждения специальных активаторов (например, фторидов), а также веществ, снижающих скорость контактного обмена, происходящего в начальный период электроосаждения.

Указанный выше раствор Вуда (состоящий из хлорида никеля и соляной кислоты) широко используют и при нанесении покрытий на сталь, в частности нержавеющую, особенно в комбинации с предварительной обработкой в растворах кислот (серной или соляной).

Улучшить адгезию удастся также путем термической обработки изделия с покрытием, причем оптимальная температура такого процесса может быть различной в зависимости от конкретной пары основа—покрытие; длительность процесса обычно 1–2 часа. Улучшение адгезии происходит в результате взаимной диффузии материалов основы и покрытия. Хотя диффузионные процессы протекают с достаточной скоростью обычно лишь при 700–800 °С, тем не менее во многих случаях для данной цели оказывается достаточным прогрев в вакууме при 150–200 °С. Если не произошло отделения покрытия при такой термообработке, то это практически гарантирует хорошую адгезию при менее жестких условиях эксплуатации. Термическая обработка к тому же способствует снижению наводороживания и остаточных напряжений.

Разработана и группа методов подготовки поверхности неметаллических материалов перед нанесением на них металлических покрытий. В этих случаях выбор метода зависит главным образом от специфики неметаллического материала. Очевидно, что подготовка поверхности кремния или германия существенно отличается от подготовки поверхности стекла, керамики или пластмасс. Общим в этом случае является стремление к увеличению площади поверхности контакта осадок—основа, т.е. коэффициента шероховатости основы, а также необходимость формирования электропроводного подслоя.

В целом удачный выбор материалов основы, подслоя и покрытия в сочетании с правильной подготовкой поверхности и соблюдением условий осаждения обычно обеспечивает хорошую адгезию покрытия.

4.2.9. Методы измерения адгезии

Для изучения и измерения прочности сцепления покрытий с основой разработаны разнообразные качественные, полуколичественные и количественные методы. Качественные методы позволяют различить только высокое и низкое сцепление, полуколичественные дают оценку, например, по 3- или 4-балльной шкале. С помощью количественных методов сцепление определяется в каких-либо единицах, например системы СИ.

Рассмотрим сначала относительно простые качественные и полуколичественные методы.

Простейшими из них являются методы **полирования** и **крацевания**. Испытание осадков толщиной не более 20–30 мкм производится путем кратковременного (15 секунд), но интенсивного полирования поверхности на полировальном круге с применением полировальной пасты либо крацевания поверхности проволочными щетками. Показателем высокой адгезии является отсутствие вздутий на покрытии или локальных отслаиваний. Иногда для этой цели достаточно сильно потереть поверхность покрытия цилиндрическим металлическим стержнем.

Для более тонких покрытий (до 10 мкм) используют метод нанесения сетки взаимно перпендикулярных рисок (царапин), причем риски наносят острым инструментом так, чтобы покрытие было прорезано насквозь. После этого проверяют отсутствие отслаивания полученных прямоугольников. Нередко адгезию проверяют и обычным напильником, опиливая край изделия под углом около 45° и наблюдая, нет ли отслаивания. Сходными являются метод многократного изгиба (вплоть до получения излома, на котором проверяют наличие отслаивания), а также удара молотком. Наиболее подходящий из этих методов выбирают исходя из особенностей конфигурации покрываемых изделий и условий их эксплуатации. Нужно иметь в виду, что в очень многих случаях изделия используются в значительно более мягких условиях, чем условия испытаний, поэтому, например, отслаивание на изломе обычно не является отрицательным показателем.

Покрытия на проволоке проверяют путем контроля отслаивания после навивания проволоки на стержень (до 10 витков, причем диаметр стержня должен примерно втрое превышать диаметр проволоки) либо при ее кручении. В случае покрытий на пружинах распространен контроль адгезии по наблюдениям отслаивания при растяжении пружины (двукратном или более). Растрескивание покрытий при навивке или растяжении обычно допускается. Эти методы, как и метод рисок, могут быть использованы и как полуколичественные.

Сходную информацию об адгезии дают методы, связанные с термическим воздействием. Детали с покрытием прогревают до температуры 150–200 °С (стальные — до 300 °С) в течение часа, после чего охлаждают в воде или на воздухе и проверяют наличие вздутий (пузырей).

Внешние признаки низкой адгезии: вздутия, пузыри, локальные отслоения покрытия.

Переходим теперь к количественным методам.

Сцепление можно измерить методом отрыва покрытия от основы. Для этого существуют много приспособлений, некоторые из которых изображены на рис. 4.8–4.10; способы их применения ясны из рисунка. Во всех этих способах измеряется сила F , необходимая для отрыва от основы покрытия определенной площади S (обычно путем отрыва в перпендикулярном направлении, но в некоторых способах (рис. 4.8б) — путем продольного сдвига кольцевого покрытия вдоль поверхности цилиндра). Поскольку эта сила оказывается пропорциональной указанной площади, то прочность сцепления определяют как отношение $P = F/S$, в связи с чем полученная величина имеет размерность обычного предела прочности материала (кГс/мм², или Н/м², т.е. Па). Если величина P превосходит прочность обоих материалов — подложки и осадка, — то разрыв происходит не по их границе, а по материалу менее прочного из этих металлов, что обычно регистрируется визуально. В этом случае данный метод определяет предел прочности разрушенного металла, а о сцепляемости можно сказать только, что она превышает этот предел, т.е. очень высока.

В другой группе методов сцепление определяется методом отслаивания осадка от основы. При этом регистрируется сила, при которой покрытие отрывается от основы не по площади, а по некоторой линии (рис. 4.9). В этом случае адгезия количественно определяется как сила, отнесенная к единице длины линии отрыва, либо как энергия единицы площади (т.е. работа, затраченная на образование единицы площади поверхности расслоения) и измеряется в Н/м, или Н/см, или Дж/м².

Весьма удобны и распространены методы, связанные с применением конических (иногда — цилиндрических) штифтов. При этом по-

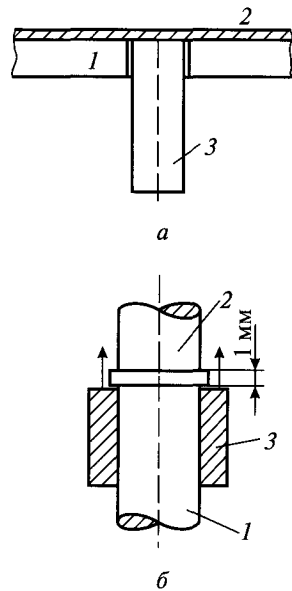


Рис. 4.8. Приспособление для измерения адгезии покрытий: а — измерения с помощью штифтов: 1 — основа, 2 — покрытие, 3 — штифт; б — с помощью сдвига кольцевого покрытия: 1 — основа (стержень), 2 — покрытие, 3 — матрица в виде трубки.

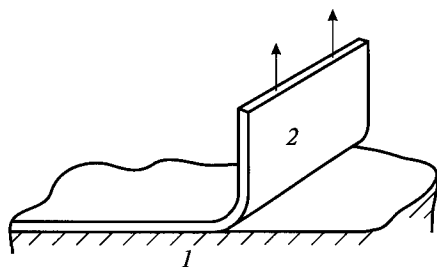


Рис. 4.9. Измерение адгезии покрытия с помощью отслаивания: 1 — основа, 2 — покрытие.

крытие наносится на поверхность с отверстиями, в которые вставлено несколько штифтов, торцы которых отшлифованы вместе с поверхностью основы (рис. 4.8а). После осаждения штифты отрывают от покрытия или, наоборот, продавливают через основу, отслаивая покрытие.

Методы отслаивания, по-видимому, в большинстве случаев дают более реальную оценку адгезии, чем методы отрыва, так как в действительности даже и при отрыве по площади этот процесс все же идет по определенным линиям — сначала воз-

никают «пузырьки» между оторванной частью осадка и основой, и дальнейший отрыв идет по границам этих пузырьков. Максимальная регистрируемая при этом сила просто пропорциональна максимальной длине всей указанной границы (эта длина сначала возрастает, а на некотором этапе начинает уменьшаться, достигая нуля в момент полного отрыва). Поскольку фактическая длина линии отрыва в разных случаях различна, то результаты, полученные методами отрыва и отслаивания, не всегда сопоставимы. Например, для каких-либо двух образцов метод отрыва может отдать предпочтение одному, а метод отслаивания — другому. В случае применения штифтов в зависимости от направления приложенной силы можно осуществить оба варианта — как отрыв (тогда от покрытия отрывается вся поверхность штифтов), так и отслаивание — тогда отслаивание происходит по окружностям штифтов (конечно, в этих случаях направления конусности должны быть противоположными).

При использовании метода отслаивания прочность отслаиваемого осадка на разрыв должна быть достаточно высокой, чтобы вместо отслаивания не разорвался сам осадок. Поэтому если изучаемый осадок достаточно тонок, то его следует предварительно дорастить до необходимой толщины, которая при высоком сцеплении составляет не менее 100 мкм (при низком — меньше).

Точно так же в случае метода штифтов необходимо предварительно определить их диаметр так, чтобы не происходило среза покрытия. Обычно приемлемый диаметр составляет около 2 мм.

Недостатком метода отслаивания является то, что часть энергии тратится на пластическую деформацию отрываемого покрытия и поэтому результат измерений зависит от толщины и свойств осадка. Избежать этой погрешности можно, применяя метод отрыва через цилиндрический валик (рис. 4.10). Тогда можно предварительно определить усилие, связанное с такой деформацией, выполнив измерения на образце с адгезией, близкой

к нулю, и в дальнейшем эту силу вычитать из получаемых результатов.

Заметим, что работа отслаивания или отрыва даже и при учете затрат на деформацию значительно превышает работу образования двух возникающих при этом поверхностей, т.е. σS , где σ — удельная поверхностная энергия. Это связано с тем, что при разрушении адгезионной связи обычно затрагивается довольно толстый слой материалов основы и покрытия — порядка десятков атомных слоев и больше.

Были предложены несколько методов оценки сцепляемости, основанных на электрохимических измерениях, однако большого распространения они не получили.

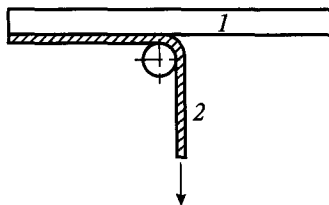


Рис. 4.10. Отслаивание покрытия через подвижный ролик: 1 — основа, 2 — покрытие.

4.3. Электрические свойства гальванопокрытий

4.3.1. Удельное электросопротивление

За последние годы заметно повысилось прикладное значение электрических свойств гальванопокрытий, особенно в связи с их применением в электронной технике. Особое значение приобретает получение пленочных материалов с высокой электропроводностью, для чего необходима высокая химическая чистота покрытий и упорядоченная структура.

Величина удельного электросопротивления зависит в основном от двух факторов: от наличия термических колебаний кристаллической решетки, которые усиливаются с температурой, приводя к росту электросопротивления, и от присутствия примесей, наличия границ зерен и других дефектов кристаллической структуры. Для этих двух составляющих экспериментально установлено правило Матиссена:

$$\rho(T) = \rho_D + \rho_T \approx \rho_D + bT, \quad (4.8)$$

т.е. аддитивность обоих видов электросопротивления и независимость части, связанной с дефектами и примесями, от температуры. Из этого правила следует, в частности, что при росте температуры относительная роль примесей и дефектов снижается. Известно, что дефекты структуры при максимально возможной концентрации приводят к возрастанию ρ на несколько мкОм · см, в то время как влияние примесей на порядок сильнее. При сопоставлении результатов измерений электросопротивления, чистоты осадков металлов и их структуры необходимо знать, в каком состоянии примесь находится в металле. Если молекулы примеси распределены по границам зерен или

образуют самостоятельную фазу (в виде отдельных макровключений), то влияние такого же количества на электросопротивление значительно слабее, чем когда примесь растворена в матрице основного металла. Исключение составляет только очень сильное блокирование границ зерен. Примеси всегда повышают удельное электросопротивление по сравнению с чистым металлом, однако в некоторых случаях при их совместном присутствии этот эффект оказывается более слабым по сравнению с индивидуальными примесями; это наблюдалось, например, в присутствии кислорода.

4.3.2. Измерения удельного электросопротивления

Применяют несколько принципиально различных методов измерения электросопротивления гальванопокрытий. Первый из них основан на измерении падения напряжения при прохождении переменного тока через образец, который наносят на основу из тонкой фольги или проволоки. Этот метод не требует отделения покрытия от основы и, более того, позволяет выполнять измерения в процессе осаждения, однако он обладает невысокой точностью и в настоящее время используется редко.

Измерения по второму методу требуют отделения покрытия от основы и обычно проводятся с помощью чувствительных мостов постоянного тока или миллиомметров по четырехконтактной схеме, которая позволяет избежать влияния сопротивления контактов. Этот метод наиболее универсален, но пригоден лишь для пленок определенной толщины, поскольку имеет ограничения по толщине и сверху, и снизу: со слишком тонкими фольгами трудно работать, так как они скручиваются под действием поверхностных сил наподобие сусального золота, а слишком толстые имеют низкое сопротивление, которое трудно точно измерить.

Для получения образцов в этом методе применяют основу из полированной нержавеющей стали, титана или другого металла, обеспечивающего низкое сцепление покрытия с основой. Образцы нужной конфигурации получают с помощью фотошаблонов, либо вытравливания, либо просто вырезания из отделенной от подложки фольги. При получении покрытия очень важно обеспечить его однородность, так как обычно образцы имеют довольно большую длину (50 мм и более), и разнотолщинность может привести к дополнительным ошибкам. Удобно проводить осаждение на боковую поверхность вращающегося цилиндрического электрода, изготовленного из нержавеющей стали или титана и хорошо отполированного. Полученный осадок металла разрезают по образующей цилиндра и разворачивают.

Приспособление для измерений показано на рис. 4.11. Расстояние между зажимами, между которыми измеряется падение напряжения U , составляет $l = 30\text{--}40$ мм, между токовыми контактами — $40\text{--}50$ мм. Площадь поперечного сечения проще всего определить по

массе образца m : если длина образца равна l_1 , а плотность — d , то поперечное сечение составляет $S = m/(l_1 d)$. Удельное электросопротивление составляет $\rho \approx US/(II)$, где I — величина измерительного тока и составляет обычно около 10 мА.

Измерения можно выполнять и с помощью схемы, где контакты расположены по квадрату. В этом случае ток подводят к концам одной диагонали, а падением напряжения определяют между концами другой диагонали. Удельное сопротивление определяют как $\rho \approx 9,06 Uh/I$, где h — толщина образца. Размер образца при этом должен значительно превышать сторону квадрата.

Погрешность измерений ρ обычно составляет около 1%; более высокой точности трудно достичь прежде всего именно из-за трудности обеспечения однородности по толщине. При измерениях по четырехконтактной схеме очень важно обеспечить хороший контакт во всех точках; для этого используют приспособления, в которых каждый контакт имеет собственное прижимное устройство. Контакты прибора желательно покрыть золотом.

Третий метод, который используют для контроля электросопротивления при термической обработке или для выявления послеэлектролизных явлений в покрытиях, заключается в измерении падения напряжения вдоль осадка, нанесенного на основу с низкой электропроводностью. Образцы для таких измерений получают путем нанесения проводящего слоя (с сопротивлением около 1 Ом) на гетинакс, стекло, ситалл, керамику, пластики и т.д. В качестве материала проводящего слоя применяют платину, химически осажденный никель или другие материалы. На подготовленную таким образом основу наносят исследуемое покрытие, и при измерениях обычно пренебрегают сопротивлением основы. Измерительный ток обычно составляет не более 10 мА во избежание сильного нагрева.

При малых толщинах покрытий наблюдаются завышенные значения удельного электросопротивления из-за высокой пористости. Покрытия толщиной до 10 мкм почти всегда содержат сквозные поры, видимые даже невооруженным глазом в пленках, снятых с основы. Такая пористость сильно зависит от характера поверхности основы и способа ее подготовки. На рис. 4.12 показана типичная зависимость измеренного удельного электросопротивления от толщины медного покрытия.

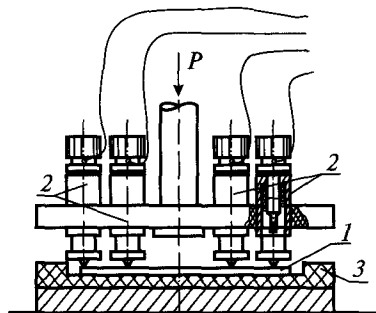


Рис. 4.11. Приспособление для измерения электросопротивления по методу четырех контактов: 1 — образец, 2 — пружинные контакты, 3 — непроводящая пластина.

Однако и при больших толщинах сохраняется значительная разница между покрытиями, полученными в различных электролитах. Имеющиеся данные по удельному электросопротивлению покрытий из серебра, меди и никеля приведены в таблицах 4.6, 4.7 и 4.8.

Таблица 4.6

Удельное электросопротивление серебряных покрытий

Тип электролита	pH	Плотность тока, А/дм ²	Удельное электросопротивление, мкОм·см
Цианидный		0,10–0,20	1,70–1,72
Железисто-синеродистый	10,0	0,20–0,30	1,72–1,78
Роданидно-синеродистый	9,4	0,30–0,40	1,66–1,69
Пирофосфатно-аммонийный	8,1	0,20–0,40	1,75–1,78
Трилонатный	10,1	0,40–0,60	4,18–4,45
Сульфитный	8,8	0,20–0,30	1,80–1,85
Иодидный	7,1	0,15–0,20	2,00–2,07
Сульфосалицилатный	9,0	0,80–2,0	1,90

Таблица 4.7

Удельное электросопротивление медных покрытий

Тип электролита	pH	Плотность тока, А/дм ²	Удельное электросопротивление, мкОм·см
Сульфатный		1–5	1,72–1,73
Сульфатный с добавками		1–5	1,75–1,92
Пирофосфатный	8,2	0,7–1	1,74–1,82
—//—	6,0	0,7–1	2,16–2,18
Этилендиаминовый	6,0	2–3	1,82–1,96
—//—	8–9	2–3	1,78–1,94
Цианидный чистый		1–3	1,73–1,74
Цианидный с добавками		1–3	1,80–1,84
Кремнефторидный		3–5	1,73–1,74
Фторборатный		2–5	1,72–1,73

Таблица 4.8

Удельное электросопротивление осадков никеля

Тип электролита	Удельное электросопротивление, мкОм·см
Сульфатный без добавок	6,84–7,92
Сульфатный с добавками	8,20–11,90
Сульфаматный	7,88–8,24
Фторборатный	8,18–8,62
Хлоридный	8,20–8,45
Ацетатный	7,30–7,70

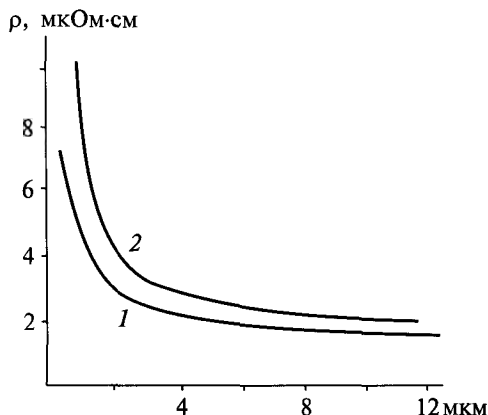


Рис. 4.12. Зависимость удельного сопротивления медных покрытий от их толщины: 1 — сульфатный электролит, 2 — пирофосфатный электролит.

Особенно сильно выражено влияние блескообразующих и других добавок.

Осадки с наилучшей электропроводностью получаются в основном из простых электролитов без добавок поверхностно-активных веществ. В этом случае некоторые отклонения от стандартной величины удельного сопротивления наблюдаются только при сильном понижении температуры (когда усиливается включение неконтролируемых примесей) либо при повышении плотности

тока за пределы рабочего интервала (когда образуется дефектная структура).

Таблица 4.9

Влияние органических добавок на удельное электросопротивление медных покрытий

Тип электролита	Добавка	Концентрация добавки	Плотность тока, А/дм ²	Уд. электросопр., мкОм·см
Сульфатный	Акриламид	0,1 г/л	2—4	1,90—1,93
	Бензотриазол	0,1 г/л	2—4	3,15—3,26
	Тиомочевина	0,1 г/л	2—4	1,95—2,00
	О-фенантролин	0,001 М	1—2	1,92—1,94
	Красители	0,1—1 г/л	2—4	1,82—2,18
	ЛТИ	1 мл/л	2	2,14
	Новостар	5 мл/л	2	2,47
Пирофосфатный (рН 9,0)	Лимонная к-та	20 г/л	1,2	2,40
	Триоксиглутаровая к-та	7 г/л	1,2	9,2
	Глюконат натрия	20 г/л	1,2	2,44

В присутствии добавок наблюдается зависимость электрических свойств покрытия от концентрации добавки, так как от этого зависит количество примесей, включенных в осадок. Между концентрацией примеси в покрытии и его ρ установлена четкая связь. Это относится не только к органическим, но и к неорганическим компонентам раство-

ров. Так, в случае серебра даже незначительные включения висмута, кобальта, меди, свинца, сурьмы и других металлов приводили к сильному возрастанию ρ .

Для ряда адсорбирующихся органических примесей установлена линейная зависимость прироста удельного электросопротивления от логарифма концентрации добавки. В общем случае большую роль играет выделение по границам зерен органических молекул, оксидов, гидроксидов и солей.

При термической обработке, а иногда и при комнатной температуре прирост ρ , вызванный структурными факторами, заметно уменьшается во времени.

В табл. 4.9 показано, как влияют некоторые добавки органических веществ на удельное электросопротивление медных гальванопокрытий.

4.3.3. Термоэдс и переходное сопротивление контактов

Наряду с измерениями электросопротивления, удобным методом контроля осадка является измерение его **термоэлектродвижущей силы**. Осадок, имеющий неравновесную структуру или содержащий примеси, обнаруживает определенную термоэдс в паре с тем же металлом, но имеющим высокую чистоту и равновесную структуру. Величина этой эдс невелика (порядка мкВ/К), но вполне измерима. Важнейшим моментом здесь является хорошее термостатирование контактов, без которого ошибки измерений очень велики.

В тех случаях, когда отклонения ρ от стандартной величины малы, практикуют измерения при очень низких температурах, например в жидком азоте или даже в жидком гелии, и находят отношение сопротивлений, измеренных при комнатной температуре и в условиях глубокого холода. Это **«отношение сопротивлений»** чрезвычайно сильно чувствительно к чистоте и дефектности металла, однако низкотемпературные измерения сопряжены со значительными экспериментальными трудностями. Величина же термоэдс практически пропорциональна указанному отношению, но измеряется значительно проще.

В отличие от термоэдс измерения переходного сопротивления R_{π} контактов имеют непосредственное прикладное значение. Эта величина является функцией разных свойств покрытия, а также зависит от условий измерений, поэтому результаты разных исследователей трудно сопоставимы. Однако переходное сопротивление в последнее время все чаще становится одним из необходимых контролируемых параметров. Переходное сопротивление определяют как отношение падения напряжения на контакте к измерительному току:

$$R_{\pi} = U/I_{\text{изм}}. \quad (4.9)$$

Для техники измерений R_n имеет значение зависимость этой величины от механической нагрузки на контакт. При небольших нагрузках электрический контакт наблюдается лишь по отдельным «контактным пятнам», обусловленным шероховатостью поверхности, поэтому фактическая площадь контакта составляет лишь часть кажущейся «контурной» поверхности. Истинная площадь контакта зависит как от механической нагрузки, так и от упругих и пластических свойств покрытия. При этом в регистрируемую величину падения напряжения на контакте входит и сопротивление контактирующих микровыступов, и так называемое сопротивление стягивания, обусловленное тем, что измерительный ток должен концентрироваться вблизи контактных пятен (рис. 4.13). В результате измеряемая величина падения напряжения, деленная на измерительный ток (что и составляет R_n), зависит и от шероховатости поверхности покрытия, и от его механических свойств, и от удельного электросопротивления.

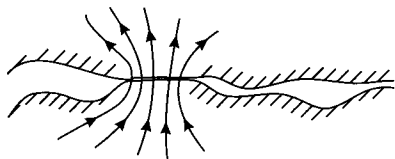


Рис. 4.13. Схема прохождения тока через контактное пятно.

Величина переходного сопротивления всегда уменьшается при возрастании механической нагрузки, но при упругой деформации, что характерно для невысоких механических нагрузок P , R_n приблизительно обратно пропорционально P , в то время как при пластической деформации R_n обратно пропорционально кубическому корню из нагрузки. Это дает возможность различить характер деформации, построив соответствующую зависимость в логарифмических координатах. Обычно наблюдается перегиб с переходом показателя степени в этой зависимости от -1 до $-0,3$.

Фактически R_n зависит еще и от наличия оксидных и других фазовых пленок на поверхности, в некоторых случаях приводящих к резкому возрастанию переходного сопротивления при малых нагрузках. Более сильное механическое сдавливание приводит к нарушению сплошности пленки, и измеряемая величина уменьшается.

Данные о величинах переходного сопротивления в контактах из различных материалов приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Переходные сопротивления контактов при контактной нагрузке 20 г для скрещенных проволок диаметром 1 мм (миллиомы)

Золото	1,2–1,6
Серебро	0,9–2,5
Медь	1,1–2,3
Никель	3,5–4,0
Серебро—сурьма	1,9–2,2
Цинк	4,0–5,5
Палладий	5,8–6,5
Никель—палладий	6,5–7,0

4.3.4. Измерения переходного сопротивления

Для измерений $R_{\text{ц}}$ используют сравнительно несложные приспособления, позволяющие, однако, достичь довольно хорошей точности. Наиболее воспроизводимые результаты получаются при использовании метода двух скрещенных цилиндров (проволок) диаметром 1 мм, из которых один является эталонным. Для учета сопротивления подводящих проводов и самих проволок в контрольном опыте проволоки спаивают в точке контакта и измеренную в этом случае величину вычитают из результатов других измерений. Очень важным является обеспечить плавность подачи механической нагрузки на контакт, а также отсутствие тока в момент контакта во избежание возникновения искры, портящей место контакта или сваривающей образцы. При повторных измерениях на том же образце желательно менять место контакта.

Несколько вариантов приспособлений для измерений $R_{\text{ц}}$ приведены на рис. 4.14.

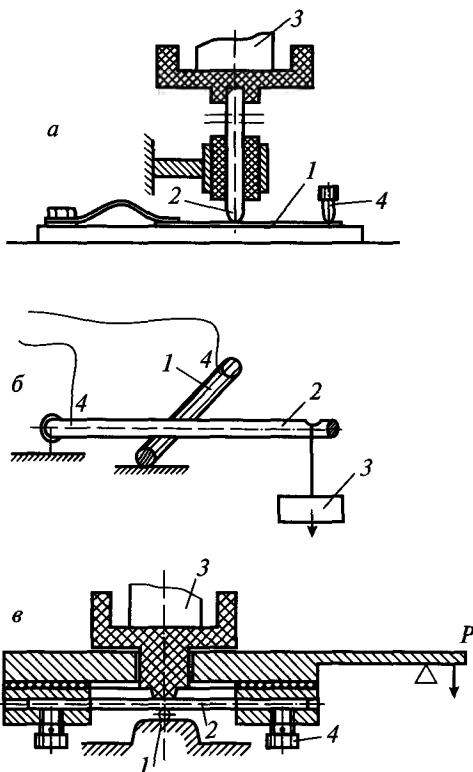


Рис. 4.14. Приспособления для измерений переходного сопротивления контактов: 1 — образец, 2 — эталонный элемент контакта, 3 — механическая нагрузка, 4 — клеммы.

4.4. Особенности свойств электролитически осажденных сплавов

Благодаря особенностям строения электролитических сплавов их свойства отличаются как от свойств соответствующих металлургических сплавов, так и от свойств покрытий из индивидуальных металлов. Введение легирующих примесей позволяет изменить физико-химические свойства осадков в нужном направлении. Имеются, однако,

и противоположные примеры: присутствие хрома в анодах приводит к резкому снижению прочности осадков сплава железо—никель в результате включения хрома в покрытия.

При растворении легирующего компонента в кристаллической решетке основного металла обычно наблюдается возрастание твердости, пропорциональное концентрации растворенного компонента и разнице в атомных объемах двух металлов. Так, высокой твердостью обладает пересыщенный твердый раствор кадмия в меди, хотя сам по себе кадмий мягче меди. Повышена твердость у растворов кобальта в рении и рения в кобальте, вольфрама в железе, ниобия в никеле, индия в палладии и многих других.

К упрочнению приводит и непосредственное взаимодействие дислокаций в структуре матрицы с атомами растворенного металла и особенно с мелкими частицами размером 10–20 нм.

В результате того, что сплавы могут при одинаковом составе иметь различное фазовое строение, могут оказаться различными и свойства таких сплавов.

В целом роль легирующих компонентов связана как с изменением размеров зерен и субзерен, так и с включением посторонних атомов в зерна металла-растворителя.

Электрическое сопротивление сплавов всегда выше по сравнению с индивидуальными металлами. Например, покрытия из латуни имеют сопротивление в 2–5 раз выше по сравнению с медью; введение 4–5% бора в никель приводит к двукратному возрастанию ρ . В некоторых случаях влияние легирующего компонента в гальванопокрытиях оказывается много слабее по сравнению с металлургическими образцами. Так, введение кобальта в золото, сильно увеличивающее твердость, почти не влияет на ρ . Однако переходное электросопротивление контактов может при сплавообразовании и уменьшиться, так как оно зависит и от механических свойств покрытия.

В табл. 4.11 показано влияние легирующих компонентов на твердость серебряных покрытий.

Таблица 4.11

Микротвердость сплавов серебра

Легирующий компонент	% компонента	Микротвердость, МПа
—	0	400–1000
Свинец	4	1900
Олово	10	1800
Медь	20	2400
Таллий	12	1800

В табл. 4.12–4.14 представлены данные о свойствах сплавов на основе золота, серебра и палладия.

Таблица 4.12

Свойства покрытий из сплавов золота

Легирующий компонент	% легир. компонента	Микротвердость, МПа	Износостойкость (по отношению к золоту)	Удельное электросопр., мкОм·см
—	0	1050	1	3,40
Никель	3	1900	5—7	
	10	2200	7	22,0
	15	2500	10	40,0
Кобальт	1	2850		4,0
	5	2920	10	14,0
	10	3000	15	115
	17	2990		115
Серебро	5	1400	4	9,0
	10	1650		8,0
	16	1840		12,0
	31	1850	9	12,5
Сурьма	2	2030	15	8,8
	5	2100		
	10	2350		38
	15	2600		52
Медь	10	1950	1,4	8,5
	20	2100	2,6	16

Таблица 4.13

Свойства покрытий из сплавов серебра

Легирующий компонент	% легир. компонента	Микротвердость, МПа	Износостойкость (по отношению к серебру)	Удельное электросопр., мкОм·см
Нет	Нет	900	1	1,60
Блескообразователь	Нет данных	2400	4	2,00
Сурьма	0,5	1200	4	2,50
Палладий	1,0	1250	2	
	4,0	1570	4	4,70
Никель	1,5	1200	5	1,90
	3,5	1300	20	2,00
Кобальт	1,0	1050	3	2,50
	7,3	1250	23	3,50
Висмут	1,5	1900	4	1,65
Свинец	4,0	1900		
Олово	10	1860		
Медь	20	2400		
Таллий	12	1800		

Таблица 4.14

Свойства покрытий из сплавов палладия

Легирующий компонент	% легирующего компонента	Микротвердость, МПа	Износостойкость по отношению к Pd
—	0	2200	1
Олово	25	3000	0,6
Висмут	20	2200	0,6
Никель	25	3200	14
Кобальт	25	3200	25

4.5. Пористость, методы ее измерения и влияние на свойства покрытий

В тонких слоях покрытия не являются сплошными. Это обусловлено самим характером их образования и разрастания: в первый период осаждения на инородную подложку образуются отдельные зародыши, которые постепенно разрастаются в островки, и лишь на более позднем этапе роста происходит срастание островков в сплошной слой.

Средняя толщина гальванопокрытий, при которой это происходит, зависит от первоначального количества зародышей (на единице поверхности) и от характера их развития и срастания, от того, возникают ли новые зародыши (вторичная нуклеация) при росте первоначально возникших. На пористость влияют и процессы выделения водорода. Отсюда ясно, что наличие несплошности, т.е. открытых участков основы (что и называется пористостью), очень сильно связано с условиями осаждения, особенно в начальный период (как и адгезия).

Иногда удается получить сплошное покрытие уже при толщине 1 мкм, а в других случаях и покрытие толщиной 20 мкм имеет значительную пористость. Обычно же средняя толщина, при которой пористость уменьшается до приемлемой величины, составляет единицы микрон.

Поскольку пористость довольно сильно влияет на функциональные свойства покрытий, особенно на коррозионно-защитные свойства, она относится к числу характеристик, особенно важных для контроля.

Методов контроля пористости разработано довольно много. Основные из них:

- 1) выдержка в жидкой агрессивной среде;
- 2) выдержка в парах коррозионного агента;
- 3) наложение фильтровальной бумаги, пропитанной раствором электролита (в том числе электрохимический метод);
- 4) метод паст.

Перечисленные методы относятся к прямым методам измерения и в конце концов сводятся к непосредственному подсчету количества пор на 1 см² поверхности покрытия.

Наряду с этим существуют и косвенные методы оценки пористости, например по количеству металла основы, перешедшего в жидкую коррозионную среду за определенное время, или по плотности тока растворения основы в растворе кислоты при определенном потенциале (или определенном напряжении между катодом и анодом).

Рассмотрим указанные методы более подробно.

Методы выдержки в жидкой и газообразной агрессивных средах относятся к качественным и, вообще говоря, дают разные результаты в зависимости от состава среды. При этом агрессивная среда воздействует в первую очередь не на покрытие, а на материал подложки в порах. При этом количество выявленных пор регистрируется визуально, при небольших оптических увеличениях.

В случае газообразной атмосферы обычно воспроизводится агрессивная промышленная атмосфера, содержащая пары серной и азотной кислот, галогеноводороды и сероводород. В жидких средах (водных растворах) в качестве агрессивной составляющей применяют сочетание этих же веществ, но чаще хлорид натрия.

Воспроизводимость таких методов невысока. Часто группы близких расположенных пор образуют одно пятно, а некоторые мелкие поры не выявляются. При погружении в жидкую среду стальной образец с покрытием иногда подключают как анод, а в раствор добавляют гексацианоферрат калия (в качестве индикатора ионов железа). В местах пор при этом образуются цветные пятна.

Метод наложения фильтровальной бумаги заключается в том, что металл, находящийся под покрытием, в местах пор взаимодействует с электролитом, содержащим индикатор, образуя окрашенные вещества. Пропитанную таким раствором фильтровальную бумагу накладывают на поверхность покрытия и выдерживают от 10 до 60 минут. Затем бумагу с цветными точками в местах пор промывают водой, просушивают (расправив на плоском стекле) и, пользуясь при необходимости лупой, подсчитывают число цветных пятен на площади в несколько см².

Развитием этого метода является метод электрографический, при котором пятна (точки) на местах пор выявляются электрохимически. Для этого поверх фильтровальной бумаги накладывают алюминиевую пластину, которую подключают в качестве катода. Изучаемый образец подключается как анод, и при этом сжимают полученную систему давлением 0,5–1 МПа. Затем в течение 1 минуты пропускают ток плотностью около 1 А/дм². В качестве агрессивного реагента служат ионы натрия; фактически используют раствор хлорида натрия концентрацией 5–50 г/л. В случае хромового покрытия добавляют также хлорид аммония; индикаторным веществом служит гексацианоферрат калия.

Различные составы растворов и признаки пористости приведены в табл. 4.15.

Таблица 4.15

Составы растворов для определения пористости и признаки пористости

Покрытие	Основа	Состав раствора, г/л	Время выдержки, мин	Признак пористости (цвет точек)
Никель	сталь	$K_3Fe(CN)_6$ 10, NaCl 20	5	синий
Никель	Медь, сплавы меди	—//—	10	красно-бурый
Медь—никель	медь, никель, сталь	—//—	10	красно-бурый — поры до меди, синий — до стали, желтый — до никеля
Хром, никель—хром, медь—никель—хром	сталь, медь, сплавы меди, никель	$K_3Fe(CN)_6$ 10, NaCl 60, NH_4Cl 30	10	—//—
Олово	сталь	$K_3Fe(CN)_6$ 10, NaCl 5	60	синий
Медь	сталь	—//—	20	синий

Метод паст отличается от описанных выше тем, что коррозионно-активное вещество добавляют в состав пастообразной композиции, основой которой является диоксид титана (15 г на 10 мл раствора). Состав растворов указан в таблице 4.16.

Таблица 4.16

Состав растворов для определения пористости методом паст

Материал основы	Состав раствора	Цвет в области пор
Сталь (все покрытия, кроме Zn и Cd)	1 г орто-фенантролина в 100 мл 0,1н HCl	красный
Алюминий и его сплавы	2%-й раствор алюминона и 20%-й раствор H_2O_2 в соотношении 2:1	розовый
Цинк и его сплавы	0,5 г дифенилтио-карбазида в 100 мл этанола и 0,5н раствор NaOH в соотношении 1:2	розово-лиловый

Практически все эти методы являются сугубо относительными, т.е. их следует применять при сравнении различных образцов для выявления условий минимальной пористости.

В научно-исследовательской работе применяют **электрохимические методы** определения пористости, точнее, доли поверхности основы на дне пор, которая участвует в электрохимическом процессе. Эта доля равна отношению токов после и до нанесения покрытия (про-

цесс должен подбираться так, чтобы на материале покрытия он не происходил; например, это может быть анодное растворение основы). Однако в практике гальваностегии такие методы распространения не получили, хотя они удобны и для оценки **коррозионных свойств** систем основа—покрытие (см. п. 4.7).

4.6. Контроль толщины покрытий

Толщина покрытий является одним из основных параметров, контроль которых необходим почти всегда. Хотя приближенная величина толщины покрытия обычно известна заранее и определяется плотностью тока, длительностью процесса и выходом по току, реальная локальная толщина может сильно отличаться от расчетной.

Самым распространенным методом локального определения толщины является **метод струи электролита**, основанный на растворении покрытий падающей на него струей (или каплями) раствора. Иногда вместо непрерывной струи на поверхность периодически наносят каплю стравливающего раствора. Точность этого метода составляет около 20% и сильно зависит от многих факторов, в том числе и от опытности оператора.

Состав раствора подбирают индивидуально для каждого металла так, чтобы скорость травления составляла 0,1–1 мкм/с. Струя подается непосредственно на наклонную поверхность покрытия из пипетки с внутренним диаметром выходного отверстия 1,5–2,0 мм с высоты 3–5 мм. Окончание процесса определяется визуально. При этом сначала находят длительность τ_0 растворения покрытия эталонной толщины h_0 , а неизвестную толщину покрытия h находят по длительности его растворения σ как:

$$h = \tau h_0 / \tau_0. \quad (4.10)$$

При этом очень важно, чтобы температура раствора оставалась неизменной, так как скорость растворения возрастает примерно в 1,5 раза при повышении температуры на 10 °С.

Примерная рецептура растворов для травления приведена в табл. 4.17.

Работаны и другие варианты этого метода: например, определяют не время растворения, а объем раствора из бюретки, затраченный на растворение покрытия.

Более точные результаты позволяет получить метод полного стравливания покрытия. В этом случае с образца, имеющего известную площадь поверхности, целиком стравливают покрытие и определяют массу последнего либо путем взвешивания сухого образца до и после стравливания, либо путем аналитического определения металла в растворе после растворения покрытия. Высокая точность, однако, в этом методе достигается только при точно известной площади поверхности.

Таблица 4.17

**Примерная рецептура растворов для определения толщины покрытий
методом травления**

Покрытие	Состав раствора	Подложка	Признак окончания травления
Медь	FeCl_3 300 г/л, CuSO_4 100 г/л	сталь никель цинк	розовое пятно белое пятно черное пятно
Никель	—//—	сталь медь, сплавы меди	розовое пятно розовое или желтое пятно
Цинк	NH_4NO_3 70 г/л, CuSO_4 7 г/л, HCl 1н 70 мл/л	сталь	розовое пятно
Хром	HCl конц. 200 мл/л, H_2SO_4 конц. 100 мл/л, FeCl_3 60, CuSO_4 30, этанол 100 мл/л	никель сталь	белое пятно розовое пятно
Серебро	KI 250 г/л, I_2 7,5 г/л	никель, медь и ее сплавы	появление основы

Возможно применение кулонометрического метода, при котором покрытие стравливается анодно, причем определяют количество электричества, истраченное на растворение. Трудность этого метода заключается в обеспечении точности определения момента окончания травления: либо ток должен прекратиться, либо должен наблюдаться сильный скачок потенциала. Кроме того, анодный выход по току должен или составлять 100%, или быть известным и неизменным.

Металлографический метод довольно трудоемок и требует высокой квалификации исполнителя. Техника изготовления металлографических шлифов подробно описана в руководствах по металлографии и заключается в разрезании образца (перпендикулярно поверхности или под острым углом) с последующим шлифованием, полированием и химическим травлением поверхности среза образца, предварительно закрепленного (зажатого) в оправке с помощью специальной «заливки» легкоплавким сплавом или эпоксидной смолой. Измерения толщины производятся с помощью металлографического микроскопа.

Этот метод более пригоден для исследовательских работ, так как наряду с определением толщины позволяет охарактеризовать структуру покрытия — наличие эпитаксии, характер роста зерен (столбчатый, беспорядочный или слоистый), наличие пор и включений. Шлифы образцов достаточной толщины можно использовать для измерений микротвердости на разных расстояниях от основы, а также для исследований микрораспределения тока по шероховатой поверхности. В случае тонких покрытий металлографический метод непригоден.

В исследовательской практике применяют также метод определения высоты ступеньки, образованной после удаления части покрытия. Эту высоту можно определить либо оптическим методом, либо профилометрически. Еще один сходный метод разрушающего контроля толщины заключается в удалении части покрытия и основы шлифовальным кругом большого радиуса (рис. 4.15). В этом случае толщина покрытия определяется по формуле:

$$h = \sqrt{R^2 - l^2/4} - \sqrt{R^2 - l^2/4}. \quad (4.11)$$

Существуют разнообразные конструкции неразрушающих толщиномеров разных типов, выпускаемых несколькими фирмами специально для контроля гальванопокрытий. Главным образом это магнитные (электромагнитные) толщиномеры и измерители, основанные на методе вихревых токов. Работа с ними определяется инструкциями, прилагаемыми к каждому типу приборов. Измерения **магнитным методом** более всего пригодны для немагнитных покрытий на ферромагнитной основе и основаны на измерении силы отрыва (или тока намагничивания в момент отрыва) датчика от покрытия. Соответствующие приборы, которые выпускаются промышленностью, требуют калибровки и периодического контроля. Их показания зависят от таких факторов, как шероховатость и кривизна поверхности. При измерениях толщины магнитных покрытий к этому добавляется возможная зависимость магнитных свойств покрытия от условий осаждения.

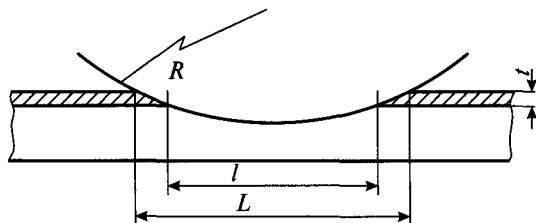


Рис. 4.15. Схема измерения толщины с помощью абразивного круга диаметром R .

Приборы, действие которых основано на **вихревых токах**, пригодны в тех случаях, когда удельные электросопротивления основы и покрытия сильно различаются, как, например, для металлических покрытий на неметаллах или для оксидных покрытий на металлах.

Приборы для **рентгеновского (или радиационного)** контроля толщины довольно удобны, но имеют строго определенные области толщин, при которых они эффективны. Это зависит от «толщины половинного поглощения» излучения, различной для разных металлов. Для тонких покрытий особенно удобны приборы, основанные на так называемом обратном рассеянии бета-излучения.

4.7. Коррозионная стойкость покрытий

Ускоренным или натурным коррозионным испытаниям подвергают обычно не собственно материал покрытия, а систему основа—покрытие. Наиболее часто испытания проводят в атмосфере солевого тумана, получаемого распылением 3%- или 5%-го раствора поваренной соли при температуре 25–35 °С. Возможно добавление к этому раствору уксусной кислоты до pH 3,2±0,1.

Коррозионную стойкость оценивают по изменениям внешнего вида, по измерениям массы образца или его физических свойств, а также по времени, через которое на поверхности возникают очаги коррозии.

Специальные методы разработаны для испытаний оксидных и фосфатных покрытий. Например, оксидные пленки на стали испытывают погружением на 30 с в раствор 20 г/л сульфата меди при комнатной температуре. После промывки и высушивания на образце не должно быть пятен контактно выделенной меди.

Большая часть существующих методов коррозионных испытаний предназначены не для испытаний гальванических покрытий, а для корродирующих индивидуальных материалов, поэтому такие методы не всегда хорошо работают на системах с покрытиями, особенно учитывая различие в поведении катодных и анодных покрытий, полислойных покрытий с разными свойствами слоев и т.д. Следует учитывать и тот факт, что потенциалы, обычно приводимые в таблицах (см. табл. 2.6) и соответствующие ряду активностей металлов (ряду напряжений), относятся к идеализированным условиям. В реальных средах потенциалы могут сильно отличаться от этих значений. В табл. 4.18 приведены потенциалы ряда металлов в обычной воде, содержащей растворенный кислород, при pH около 6. Эти потенциалы представляют собой смешанные, или коррозионные стационарные потенциалы металлов.

Таблица 4.18

Потенциалы (В относительно н.в.э.) металлов: а) в воде (контакт с воздухом, pH 6,0), б) в морской воде (pH 7,5). Температура 25 °С

Цинк	Кадмий	Свинец	Хром	Олово	Железо	Никель	Серебро	Золото
а –0,80	–0,57	–0,28	–0,25	–0,18	–0,10	+0,12	+0,19	+0,30
б –0,81	–0,52	–0,26	–0,29	–0,19	–0,39	+0,05	+0,15	+0,24

4.8. Паяемость и методы ее измерения

Существует несколько способов оценки способности гальванических покрытий к пайке. Наиболее простой из них и достаточно информативный состоит в нахождении площади растекания определенной небольшой массы припоя при помещении ее в виде расплавленной

капли на изучаемую поверхность. Чем больше эта площадь, тем лучше паяемость данной поверхности этим припоем.

Очевидно, что площадь растекания тесно связана с краевым углом смачивания α , а следовательно, и с величиной энергии смачивания. Чем выше эта энергия (т.е. выигрыш поверхностной энергии при растекании припоя), тем больше площадь растекания.

Если радиус достаточно маленькой сферической капли припоя равен r , то площадь растекания составляет примерно:

$$S \approx 4r^2\sigma_s / (2\sigma - \sigma_s), \quad (4.12)$$

где σ_s — удельная энергия смачивания; σ — поверхностное натяжение расплавленного припоя (около 0,5 Дж/м²). Через краевой угол смачивания эта площадь может быть выражена как:

$$S \approx 4r^2 \sin^2 \alpha / (1 - \cos \alpha)^2. \quad (4.13)$$

Второй способ измерения паяемости заключается в прямом определении изменения поверхностной энергии при смачивании. Соответствующие приспособления основаны на контроле усилий при погружении изучаемой поверхности в расплавленный припой. Этот способ имеет то преимущество, что наряду с усилием позволяет зарегистрировать и время полного смачивания, что особенно важно при автоматических методах пайки. Это время составляет порядка нескольких секунд.

Величина изменения удельной поверхностной энергии при смачивании (энергия адгезии σ_s) составляет обычно 0,1–0,6 Дж/м². Если эта величина превышает 0,4 Дж/м², паяемость считают высокой, при σ_s ниже 0,2 Дж/м² — неудовлетворительной.

Хорошо паяются осадки олова и его сплавов, полученные из растворов без органических добавок, цинка (также из растворов без добавок), золота и его сплавов (за исключением сплавов с большим количеством серебра), палладия, сплавов никель—железо и никель—фосфор. Плохой паяемостью отличаются многие покрытия, полученные в присутствии добавок, а также осадки родия.

4.9. Особенности структуры гальванопокрытий

Основной структурной единицей поликристаллических веществ является «зерно». Зерна называют также кристаллитами или просто кристаллами. Это наиболее крупные из областей металла, которые легко выявляются методом оптической микроскопии. Зерна имеют размер от долей мкм до нескольких мкм и более. Электронная микроскопия и методы рентгеновской дифракции показывают, что зерна состоят из более мелких областей (субзерен), которые отделены друг от друга малоугловыми

или двойниковыми границами. Размер субзерен составляет от 10 нм до 0,1 мкм, причем субзерна могут представлять собой области между отдельными дислокациями или двойниковыми границами.

В случае гальванических покрытий указанная «двухуровневая» иерархия довольно часто отсутствует, крупные зерна не выявляются, а имеются только субзерна. Их размер можно оценить как:

$$D = [iV_m / (JnF)]^{1/3}, \quad (4.14)$$

где i — плотность тока; V_m — мольный объем металла; J — скорость процесса зародышеобразования.

Учитывая зависимость i и J от перенапряжения η , можно показать, что размер субзерен уменьшается с перенапряжением (это обычно наблюдается и экспериментально), достигая минимума при довольно высоком η , которое составляет:

$$\eta \approx (1 + 3) \frac{\sigma S_m}{nF}, \quad (4.15)$$

где S_m — поверхность, соответствующая 1 молю металла в монослой.

Минимальный размер субзерен оценивается в:

$$(kT/\sigma)^{1/6} N^{-1/3} \exp[\sigma S_m / (3RT)], \quad (4.16)$$

где N — число активных мест на единице поверхности.

Когда межзеренные границы в основном расположены параллельно поверхности покрытия, то осадок оказывается как бы разделенным на слои. В других случаях образуются столбчатые, или волокнистые, структуры. При высоких перенапряжениях, особенно в присутствии добавок, часто формируются осадки из беспорядочно ориентированных мелких зерен или субзерен.

Границы между зернами характеризуются углами разориентации и наличием посторонних включений. Ширина пограничной области составляет 2–3 периода кристаллической решетки.

Гальванические покрытия содержат такие же дефекты кристаллической структуры, как металлы другого происхождения, однако концентрация дефектов, как правило, более высока. Мелкозернистые осадки имеют плотность дислокаций до 10^{11} – 10^{12} на см^2 , что близко к предельно возможным величинам. Для покрытий, получаемых в присутствии поверхностно-активных веществ, особенно характерно присутствие дефектов упаковки кристаллической решетки и двойниковых границ. При высоких перенапряжениях образуются повышенные концентрации точечных дефектов — до 0,1 атомного процента (и даже выше) вакансий и бивакансий, а в легкоплавких металлах — и междоузельных атомов. В последние годы выявлено также образование дисклинаций, которые возникают на начальных этапах кристаллизации из первоначально сформированных некристаллических кластеров.

Наличие большого количества дефектов структуры, образованных при зарождении и росте, наряду с включением примесей, является главной причиной отличия свойств гальванопокрытий от металлов другого происхождения.

Электрохимически осажденным сплавам также свойственны структурные отличия от сплавов другого происхождения. Сплавы типа твердых растворов очень часто являются сильно пересыщенными, причем достигается растворимость одного металла в другом, обычно наблюдаемая только при высоких температурах (вблизи температуры плавления). Сплавы типа механической смеси нередко состоят не из зерен чистых компонентов, а из твердых растворов. Интерметаллические соединения могут довольно существенно отличаться от стехиометрического состава. В целом по своему фазовому строению гальванопокрытия из сплавов сильно отклоняются от равновесных диаграмм состояния.

4.10. Послеэлектролизные процессы и термическая обработка

Таким образом, для гальванопокрытий характерно образование неравновесных структур, которые достаточно устойчивы (метастабильны). Однако в них происходят процессы структурной перестройки, сопровождаемые изменениями свойств. Эти процессы разнообразны, и наиболее быстрые из них успевают закончиться уже в ходе электроосаждения. Другие процессы происходят в течение нескольких часов, дней или даже месяцев после получения покрытия, а третьи происходят только при повышенной температуре.

При температуре, составляющей около 0,3 от температуры плавления в абсолютной шкале температур (см. табл. 1.1), происходят процессы перераспределения дефектов кристаллической структуры и выхода соосажденного водорода. Это сопровождается повышением прочности и пластичности, частичным снятием макронапряжений, а также некоторым уменьшением удельного электросопротивления. Процессы данного типа заканчиваются при указанной температуре за 1–2 часа. Соответствующий нагрев следует производить в инертной атмосфере или в вакууме во избежание окисления.

Отжиг покрытий, производимый при более высокой температуре (около 0,5 абсолютной температуры плавления), приводит к рекристаллизации материала покрытия, значительному росту зерен, ускорению диффузионных процессов и разложению органических включений, а иногда и к росту пористости. В случае сплавов имеет место распад пересыщенных твердых растворов и других неравновесных фаз, сопровождаемый глубокими изменениями свойств.

С точки зрения эксплуатационных характеристик покрытий все изменения, происходящие при термической обработке, могут быть

и положительными, и отрицательными, поэтому каждый конкретный случай требует отдельного рассмотрения.

Например, паяемость оловянных покрытий на никеле при температуре свыше 250°C ухудшается из-за образования интерметаллического соединения NiSn_3 . По этой же причине не рекомендуется прогревать до этой температуры осадки сплава олово—никель. При температуре свыше 350°C кислород начинает очень быстро диффундировать через серебро. Медь проникает из основы через золотое покрытие при 250°C на $2,5\text{ мкм}$ за месяц, а при 500°C — за три дня на 25 мкм , резко снижая переходное сопротивление.

Примерами полезных результатов термической обработки является образование сплавов с высокими эксплуатационными свойствами при прогреве в течение 4 часов до 1000°C двухслойного покрытия никель—хром, а также покрытий медь—цинк и никель—кадмий при 470°C .

Резко повышается и твердость химически осажденных покрытий никель—фосфор и никель—бор в результате выпадения твердых включений фосфидов и боридов.

4.11. Соосаждение примесей при электроосаждении

Гальванопокрытия захватывают некоторое количество примесей из содержащихся в электролите компонентов. Фактически все, что имеется в растворе, может попасть в покрытие — как специально вводимые добавки, так и неконтролируемые загрязнения.

Количество соосажденных примесей зависит от трех факторов. Первый из них — адсорбируемость вещества на поверхности осаждаемого металла, второй — его концентрация в растворе, третий — коэффициент захвата адсорбируемых частиц растущим осадком. Этот третий фактор в свою очередь определяется размером включаемых частиц, их временем жизни в адсорбированном состоянии и некоторыми особенностями процесса кристаллизации металла.

Частица, адсорбированная на поверхности, если она находится там достаточно долго, оказывается «захороненной» растущим осадком металла, если за это время фронт роста перемещается на расстояние, близкое к размеру частицы или превышающее его.

Теоретический анализ включения примеси основывается на нескольких фактах, каждый из которых довольно хорошо проверен на опыте.

1. Скорость соосаждения примеси $V_{\text{вкл}}$ пропорциональна степени заполнения поверхности θ и плотности тока i : $V_{\text{вкл}} = k_{\text{вкл}} i \theta$, где коэффициент $k_{\text{вкл}}$ зависит от указанных выше факторов.

Это положение равносильно тому, что концентрация примеси в покрытии C_d пропорциональна θ .

2. Скорость соосаждения равна скорости доставки частиц примеси из глубины раствора на поверхность: $V_{\text{вкл}} = K_M (C_v - C_s)$, где K_M — коэффициент массопереноса, C_v и C_s — концентрации примеси соответственно в растворе и вблизи поверхности.

Следовательно, имеет место равенство:

$$k_{\text{вкл}} i \theta = K_M (C_v - C_s). \quad (4.17)$$

3. Скорость адсорбции (поступления частиц из приэлектродного слоя раствора на растущую поверхность) пропорциональна $C_s(1 - \theta)$, скорость обратного процесса (десорбции) пропорциональна θ . При этом в стационарном состоянии скорость адсорбции равна сумме скоростей десорбции и включения в осадок, что позволяет написать равенство:

$$(k_{\text{вкл}} i + k_{\text{дес}}) \theta = k_{\text{адс}} C_s (1 - \theta). \quad (4.18)$$

Два уравнения (4.17) и (4.18) образуют систему, достаточную для полного анализа процесса соосаждения примесей. Величину C_s из этой системы сразу можно исключить, величину θ в некоторых случаях можно найти по независимым измерениям емкости двойного слоя, а иногда из поляризационных кривых. Имея при этом еще и данные о зависимости концентрации примеси в покрытии C_d от плотности тока, концентрации C_v и других условий осаждения, можно найти и все введенные выше константы.

Приближенно:

$$C_v / C_d = i / (K_M n F) + 1 / (k_{\text{вкл}} k_{\text{адс}}). \quad (4.19)$$

Доля неорганических компонентов электролитов в покрытиях, как правило, не превышает 0,01% по массе, хотя концентрация цианидов и галогенидов может достигать 0,1%, а содержание углерода и серы, включаемых из органических добавок, а также фосфора нередко превышает 1%. Многие покрытия содержат также довольно много кислорода в составе оксидных и гидроксидных соединений.

Вопрос о содержании водорода в покрытиях имеет особое значение и рассматривается в следующем разделе.

4.12. Наводороживание гальванопокрытий

При параллельном электроосаждении выделении водорода часть его не удаляется в виде газа, а захватывается растущим покрытием. Это называют наводороживанием покрытия. Включенный в покрытие водород в дальнейшем (в процессе осаждения и позже) может путем диффузии частично удаляться в атмосферу, но значительная часть его способна перейти в основу. В результате происходит наводорожива-

ние основы, что обычно является нежелательным, так как свойства основы, например, стали при этом резко ухудшаются (повышается хрупкость).

Количество водорода, растворенное в различных металлах, сильно зависит от природы металла и от некоторых других факторов. Содержание водорода в 1 г палладия может достигать 100 см^3 (в пересчете на нормальные условия), в 1 г хрома — 10 см^3 , в 1 г металлов группы железа — до $3\text{--}5 \text{ см}^3$, в меди, цинке и кадмии значительно меньше. Интересно, что в не меньшей степени различается и диффузионная подвижность меди в разных металлах: коэффициент диффузии водорода в железе на 5 порядков выше, чем никеле или цинке, и по этой причине водород из никелевых или цинковых покрытий так легко переходит в стальную основу уже при комнатной температуре.

Наиболее сильно наводороживаются металлы с низким перенапряжением его выделения (т.е. с малой величиной a в уравнении Тафеля, см. табл. 2.9). Однако наводороживание одного и того же металла может сильно меняться в присутствии некоторых веществ. Имеются как ингибиторы наводороживания, так и его стимуляторы.

Определяют количество водорода в покрытии и основе главным образом двумя способами: вакуумной экстракцией и плавлением. Метод плавления заключается в том, что улавливается водород, выходящий из образца при его расплавлении (это практически весь водород, содержащийся в образце). В отличие от этого метод вакуумной экстракции заключается в медленном нагреве помещенного в вакуум образца и непрерывной регистрации количества выходящего из него водорода. Это осуществляют с помощью контроля давления в системе после вымораживания жидким азотом других газов, которые также могут выходить из образца.

Данные, полученные методом вакуумной экстракции, содержат больше информации по сравнению с методом плавления, так как показывают температурные интервалы выхода водорода; могут наблюдаться различные формы водорода — более прочно и менее прочно связанного. Часть водорода может находиться и в молекулярном виде, часть — в составе органических молекул или других химических соединений.

Переход водорода в основу может происходить несколькими путями.

1. В первый период электроосаждения поверхность основы еще не вся закрыта покрытием, и водород выделяется непосредственно на поверхности основы. Эта возможность сохраняется, пока осадок содержит сквозные поры, т.е. до толщины порядка 10 мкм , после чего наводороживание по данному механизму прекращается. Так происходит наводороживание стали при осаждении на нее цинка из цианидных растворов, не содержащих органических добавок.

В этом случае оказывается, что общее количество поглощенного основной водорода обратно пропорционально величине выхода по току, установившейся к моменту зарастания пор:

$$V = \text{const}/BT_{\text{уст}} \quad (4.20)$$

Характерной особенностью этого механизма является полное прекращение перехода водорода в основу после достижения некоторой («барьерной») толщины покрытия.

2. Водород может диффундировать через покрытие до границы основы и там внедряться в нее. При этом могут иметь место два варианта, в зависимости от соотношения между скоростью диффузии водорода через осадок и степенью его поглощения осадком.

При быстрой диффузии покрытие практически не тормозит внедрения водорода в основу; главная роль покрытия состоит в генерации атомарного водорода на его поверхности.

При более медленной диффузии водород постепенно накапливается в покрытии и только позднее начинает проникать в основу, причем процесс наводороживания основы продолжается в течение всего времени осаждения и позже. В этом случае количество водорода в основе в момент окончания электроосаждения можно оценить как:

$$V = c_1 \cdot \lg(1 + c_2 t/D), \quad (4.21)$$

где c_1 и c_2 — константы; t — длительность электролиза; D — коэффициент диффузии водорода через покрытие.

После осаждения внедрение водорода в основу может длиться еще несколько часов и даже суток, поскольку в осадке может генерироваться водород в результате распада молекул органических включений.

3. Довольно часто в первый период электроосаждения выход металла по току низок, и в это время в его первом тонком слое накапливается большое количество водорода. Толщина таких аномально наводороженных слоев с концентрацией водорода C_0 может составлять несколько мкм. Впоследствии этот неравновесный водород переходит в основу. В этом случае количество водорода, перешедшего в основу к моменту t , можно оценить как:

$$V = C_0 \{(Dt)^{1/2}/2 - Dt/l\}, \quad (4.22)$$

где l — некоторая константа, имеющая размерность длины и по порядку величины близкая к 1 мкм.

Этот механизм, видимо, имеет место при цинковании сталей из щелочных цинканных растворов.

Поскольку водород в основе является нежелательным, после нанесения покрытия бывает желательно провести «разводороживание» путем термической обработки детали с покрытием. В связи с этим необходимо иметь в виду, что этот процесс должен быть достаточно

длительным (несколько часов), потому что вначале наводороживание основы при такой обработке может увеличиться за счет перехода водорода непосредственно из покрытия; процесс обратного выхода водорода через покрытие в атмосферу является довольно медленным.

4.13. Некоторые методы исследований структуры и состава гальванопокрытий

Одним из широко применяемых методов является рентгеновская дифрактометрия (рентгеноструктурный анализ). Достоинством этого метода является его большая статистическая мощность, т.е. участие большого количества материала в формировании дифрактограммы. Это означает, что результаты какой-либо локальной съемки неслучайны. Учитывая, кроме того, что съемку можно выполнять и в условиях низких температур, и, наоборот, при прогреве, и непосредственно в ходе электроосаждения, следует признать большую полезность этого метода для исследования гальванопокрытий.

С помощью рентгеноструктурного анализа в гальванотехнике решают две различные задачи. Первая из них состоит в определении структурного типа покрытия, периода его кристаллической решетки, наличия текстуры (преимущественного направления ориентации кристаллов); сюда же относится выявление типа сплава — представляет ли он твердый раствор, механическую смесь или интерметаллическое соединение.

Второй задачей является определение тонкой структуры материала покрытия: размера субзерен (так называемых областей когерентного рассеяния, которые обычно значительно мельче зерен, определяемых металлографически), а также микроискажений кристаллической решетки и плотности дислокаций.

Обе эти задачи решают путем получения рентгеновских дифрактограмм на каком-либо дифрактометре (например, ДРОН-2).

Рассмотрим сначала задачи первого типа.

В этом случае получают полную дифрактограмму образца в широком диапазоне углов и рассматривают список значений углов θ , при которых наблюдаются зарегистрированные дифракционные максимумы (пики).

Эти значения дифракционных углов определяются исключительно величинами имеющихся в образце «межплоскостных расстояний», т.е. расстояний между плоскостями, сформированными параллельными рядами атомов. Зная величины углов θ , межплоскостные расстояния d определяют по формуле Вульфа—Брэгга:

$$d_i = \lambda / (2 \sin \theta_i), \quad (4.23)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения используемой рентгеновской трубки. Чаще всего применяют излучение меди ($\lambda = 0,15405$ нм для излучения $K\alpha_1$), а также кобальта и молибдена.

Набор вычисленных межплоскостных расстояний d в свою очередь определяется кристаллическими структурами веществ, входящих в состав поверхностного слоя покрытия (толщиной 10–20 мкм). Линии от более глубоко лежащих слоев сильно ослаблены. Эти наборы являются характеристическими для каждого индивидуального вещества; в табл. 4.19 приведены значения d для нескольких важнейших металлов и сплавов.

Таблица 4.19

Межплоскостные расстояния (в ангстремах) в кристаллических решетках некоторых металлов

Металлы с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой

hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422
Ag	2,36	2,04	1,445	1,232	1,179	1,022	0,938	0,915	0,834
Au	2,35	2,03	1,439	1,227	1,173	1,019	0,935	0,910	0,832
Co	2,04	1,77	1,253	1,066	1,021	0,886	0,813	0,792	0,723
Cu	2,08	1,798	1,271	1,083	1,038	0,900	0,826	0,806	0,735
Ni	2,038	1,766	1,250	1,067	1,022	0,884	0,812	0,791	0,723
Pb	2,85	2,47	1,74	1,490	1,428	1,233	1,134	1,105	1,007
Pt	2,25	1,95	1,382	1,178	1,128	0,978	0,897	0,874	0,796
Rh	2,20	1,90	1,345	1,146	1,099	0,952	0,873	0,852	0,777

Металлы с другими решетками

Bi

hkl	003	102	014	110	105	113	022
	3,95	3,28	2,39	2,273	2,030	1,970	1,868

Cd

hkl	002	100	101	102	103	110	004	112	200	201
	2,80	2,58	2,34	1,89	1,51	1,486	1,400	1,310	1,286	1,252

Co

hkl	100	111	101	200	102	110	103	201	004	222
	2,158	2,037	1,915	1,773	1,484	1,250	1,148	1,066	1,045	1,017

Fe

hkl	110	200	211	220	310	222	321	330	420
	2,01	1,428	1,166	1,010	0,904	0,825	0,764	0,673	0,638

Sn

hkl	200	101	220	211	301	112	400	420	312	501
	2,91	2,79	2,05	2,01	1,65	1,48	1,45	1,30	1,20	1,092

Zn

hkl	002	100	101	102	110	112	201	202	203
	2,46	2,30	2,08	1,68	1,33	1,17	1,12	1,04	0,941

Далее остается только сравнить полученную рентгенограмму с таблицей, чтобы определить, какие вещества входят в состав покрытия. Если этих веществ несколько, то приходится дополнительно выяснять, какой из пиков к какому веществу относится. Некоторые межплоскостные расстояния для разных веществ оказываются одинаковыми, поэтому важно иметь набор из нескольких пиков. Именно по этой причине и снимают дифрактограмму в широком интервале углов. Если реальные межплоскостные расстояния несколько отличаются от табличных, то это свидетельствует либо о погрешностях съемки (тогда необходимо дополнительно получить дифрактограмму от эталона с известным набором d), либо — если съемка выполнена корректно — о наличии тех или иных дефектов кристаллической структуры. Так, присутствие вакансий (пустот атомарного размера) приводит к систематическому уменьшению d в пределах одной сотой процента.

При решении задач второго типа регистрируют только несколько важнейших дифракционных пиков избранного вещества, однако профиль каждого пика (т.е. зависимость интенсивности отражения от угла) регистрируется подробно, с высокой степенью точности. Обычно регистрируют профили так называемых двух порядков отражения от одного и того же семейства плоскостей, например отражения [111] и [222], [200] и [400], а также аналогичные отражения от эталона (эталон может служить хорошо отождествленный образец из того же металла). Далее обычно используют готовые компьютерные программы, основанные на анализе Фурье полученных профилей. Такие программы позволяют вычислить размер субзерен (ОКР), величину микроискажений и плотность дислокаций, а иногда и другие характеристики материала (например, наличие дефектов упаковки кристаллической решетки).

Иногда можно обойтись и без специальных программ, пользуясь приближенными методами. В учебниках и справочниках по рентгеновской дифрактометрии приведен ряд простых методов, которые позволяют выполнить оценочные расчеты, необходимые для проверки правильности работы компьютерной программы. Мы можем рекомендовать простую формулу для оценочного расчета размера ОКР — областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (которые обычно можно отождествить с субзернами):

$$D = \lambda(1,7\sin\theta + 0,8)/(B \cos \theta), \quad (4.24)$$

где B — так называемое физическое уширение пика рентгеновской дифракции. Для приближенного определения B достаточно измерить ширину дифракционного пика в радианах на высоте 0,4 максимальной интенсивности (рис. 4.16) для изучаемого образца (полное уширение B_1) и для эталона (инструментальное уширение B_2), после чего искомую величину физического уширения найти как $B = (B_1^2 + B_2^2)^{1/2}$.

Субзерна и зерна в гальванопокрытиях имеют размеры от 3–4 нм до нескольких мкм. При размере субзерен менее 5 нм покрытия можно считать аморфными. Микроискажения обычно имеют порядок 0,001–0,003.

Вторую группу методов составляют различные методы электронной микроскопии.

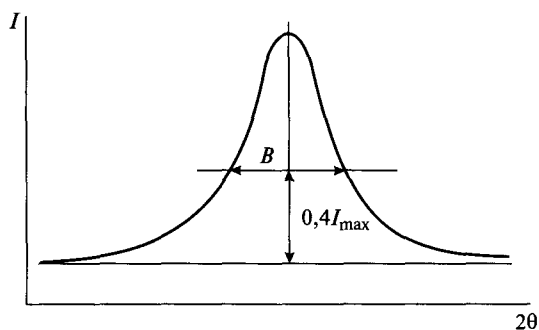


Рис. 4.16. Измерения полуширины пика рентгеновской дифракции.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии изучают внутреннее строение очень тонких пленок, получаемых локальным утоньшением с помощью метода электрополирования. Полирование производится вплоть до появления мелких сквозных отверстий в фольге. Если вовремя прекратить процесс, то вблизи отверстий можно найти места, через которые ускоренные в микроскопе электроны (до 100 кэВ и более) проходят насквозь, создавая контрастную картину.

Контраст этот возникает вследствие того, что интенсивность электронных потоков, попадающих на экран или фотопластинку, различна для разных участков образца, и поэтому границы зерен, дислокации, дефекты упаковки и другие особенности дают резкие изменения яркости. В результате получаемое изображение несет довольно полную информацию о строении покрытия. Теория дифракционного контраста разработана весьма подробно, и расшифровка получаемых изображений не представляет большого труда для специалиста.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии изучают и морфологию поверхности покрытий, но для этого изготавливают реплики этой поверхности (лаковые или угольные), которые сами по себе прозрачны для электронов, а контраст создается путем «подтечения» — напыления на них под небольшими углами непрозрачных металлических слоев.

Однако для исследований морфологии поверхности в последнее время значительно чаще пользуются растровой электронной микро-

скопией. В этом методе используется электронный зонд, сканирующий изучаемую поверхность (строка за строкой), а изображение создают отраженные электроны. Современные аппараты этого типа чрезвычайно удобны в применении. Очень перспективен метод так называемой сканирующей туннельной микроскопии, в котором удается достичь разрешения на атомарном уровне, в том числе и непосредственно в электрохимической ячейке (*in situ*).

Наконец, для локального анализа химического состава покрытия применяются различные спектральные методы, которые часто совмещают с электронной микроскопией. При сканировании выбранного участка поверхности электронным пучком возникает рентгеновское излучение, характеристическое для каждого элемента, присутствующего в изучаемом объекте. На его регистрации основаны методы микроанализа состава поверхности. Еще более полную информацию позволяет получить детектирование энергий вторичных электронов (спектроскопия Оже-электронов и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), особенно в сочетании с ионным травлением, которое позволяет получать данные о распределении элементов по толщине образца.

Литература

Справочники

1. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника, 1976.
2. Справочник по электрохимии/Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
3. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991.

Монографии

1. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
2. Садаков Г. А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987.
3. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1988.
4. Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электрохимические и химические покрытия. Л.: Химия, 1990.
5. Викарчук А. А., Воленко А. П., Ясников И. С. Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. СПб.: Политехника, 2004.
6. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на металлах и оксидах. Харьков: Изд-во ХГУ, 1989.

Обзоры

1. Полукаров Ю. М. Электрокристаллизация металлов//«Физическая химия, современные проблемы. М.: Химия, 1985.
2. Гамбург Ю. Д. Физико-механические свойства гальванопокрытий// Итоги науки. Серия Электрохимия. Т. 30. М.: ВИНТИ, 1989.
3. Лукомский Ю. Я. и др. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы//Успехи химии. 1991. Том 60. Вып. 5. С.1077.
4. Кругликов С. С. Выравнивание поверхности при электроосаждении металлов//Итоги науки. Серия Электрохимия. Т. 10. М.: ВИНТИ, 1975.
5. Гамбург Ю. Д., Давыдов А. Д., Харкац Ю. И. Изменение шероховатости поверхности при анодном растворении и катодном выделении металлов// Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5. С. 422.

Учебники

1. Кудрявцев Н. Т. Электрохимические покрытия. М.: Химия, 1979.
2. Ковенский И. М., Поветкин В. В. Металловедение покрытий. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999.

Специализированный журнал

Гальванотехника и обработка поверхности/Гл. ред. В. Н. Кудрявцев. М.: 1992–2005 гг. Т. I–XIII.

Основные обозначения

BT	выход по току	Q	заряд
BC	выравнивающая способность	R	электросопротивление
PC	рассеивающая способность	R	универсальная газовая постоянная
a	коэффициенты в эмпирических уравнениях	r	радиус
B	полуширина рентгеновского пика	r	параметр адсорбции
b	коэффициенты в эмпирических уравнениях	S	площадь
C	концентрация (C_v в объеме и т.д.)	s	параметр адсорбции
D	коэффициент диффузии	T	абсолютная температура
D	размер зерен (блоков)	U	электрическое напряжение
d	толщина подложки	V	объем (V_m мольный объем)
E	потенциал (E_p равновесный и т.д.)	W	критерий Вагнера
E	модуль упругости	z_e	заряд частицы
e	заряд электрона	α	коэффициент переноса
F	фарадей	β	поляризуемость
Hv	твердость	δ	толщина диффузионного слоя
h	толщина покрытия	ϵ	амплитуда шероховатости
h	высота	ϵ	газонаполнение
I	ток	η	перенапряжение
i	плотность тока (i_a анодная и т.д.)	θ	степень заполнения
J	скорость нуклеации	θ	h/d
K	различные константы и коэффициенты	θ	угол рентгеновского отражения
K	электрохимические эквиваленты	κ	удельная электропроводность
k	различные константы	λ	длина волны, глубина поверхности диффузии
l	расстояние	μ	коэффициент Пуассона
Me	металл	v	массовая доля
M	масса	v	коэффициент вязкости
m	масса	ρ	удельное электросопротивление
N_A	число Авогадро	ρ	плотность
n	количество электронов	σ	удельная поверхностная энергия
P	механическая нагрузка	σ	внутренние напряжения
P	величина выравнивающей способности	σ_b	предел прочности
		τ	время (длительность)
		φ	потенциал в растворе
		ω	частота
		ω	угловая скорость

Заявки на книги присылайте по адресу:
125319 Москва, а/я 594
Издательство «Техносфера»
e-mail: knigi@technosphaera.ru
sales@technosphaera.ru
факс: (495) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.technosphaera.ru>

Гамбург Юлий Давыдович
Гальванические покрытия.
Справочник по применению

Компьютерная верстка – С.М. Данилюк
Дизайн – И.А. Куколева
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биричев
Корректор – Ю.С. Борисенко
Выпускающий редактор – О.Н. Кулешова
Ответственный за выпуск – О.А. Казанцева

Формат 60х90/16. Печать офсетная.
Гарнитура Ньютон.

Печ.л. 13,5. Тираж 5000 экз. (1-й завод 2500 экз.) Зак. № 328.
Бумага офсет №1, плотность 65 г/м²

Издательство «Техносфера»
Москва, Лубянский проезд, дом 27/1

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»
Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография №1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15